This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

3 2044 106 363 088

MG
16
W42

Digitized by Google

#

Über die Harzbalsame

von

Larix decidua und Abies pectinata.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

von

Apotheker Georg Weigel
aus Raschau i. Sa.

Leipzig.
Buchhandlung Gustav Fock. G. m. b. H.
1900.

Digitized by Google

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern,
29. Juni 1900.

Der Dekan:
Prof. Dr. Graf.

Digitized by Google

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by Google

Herrn Professor Dr. Tschirch, auf dessen Veranlassung ich vorliegende Arbeit vom Wintersemester 1898/1899 bis zum Wintersemester 1899/1900 im pharmazeutischen Institut der Universität Bern ausführte, erlaube ich mir, an dieser Stelle für seine mir zu teil gewordene Anleitung und Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

I. Teil.

Einleitung.

Die Harzsekrete der Koniferen, im engeren Sinne der Abietineen, sind schon seit Anfang des 19. Jahrhunderts vielfach Gegenstand der chemischen und botanischen Untersuchung gewesen. Die verschiedensten Forscher haben sich um die Erkenntnis ihrer Entstehung und ihrer Bestandteile bemüht. Dies nimmt auch nicht Wunder, wenn man bedenkt, welche hervorragende Rolle von jeher teils die natürlichen, teils die aus diesen gewonnenen Harzprodukte der Nadelhölzer sowohl in der Medizin und Pharmazie, als auch neuerdings in der Technik und Industrie gespielt haben.

Von Alters her ist die Verwendung speziell der Koniferenharze eine mannigfache gewesen, so wurde z. B. Kolophonium schon im 15. Jahrhundert von deutschen Apothekern zur Bereitung von Salben und Pflastern gebraucht.[1]) Aber gerade in den letzten Jahrzehnten hat die Ausbeutung der Koniferen an Harz ausserordentlich an Umfang zugenommen, und ist die Verwendung dieser Harzprodukte im Laufe der Zeit eine ausgedehnte und bedeutende geworden.

Die Terpentine, wie die Harzsäfte der Abietineen genannt werden, dienen nicht nur in der pharmazeutischen Praxis zu Heilmitteln als Grundlage und Bestandteil

[1]) Flückiger, Pharm. d. Pflzr. 1883 S. 93.

Digitized by Google

für Pflaster und Salben, sondern die Produkte, die man durch verschiedene Manipulationen, wie Dampf- und trockene Destillation, Kochen, Schwelen, Schmelzen u. s. f. aus den Terpentinen gewinnt, sind es hauptsächlich, die jetzt in der Technik ganz unentbehrlich geworden sind.

Die Terpentine liefern uns Terpentinöl, Kolophonium, Resina Pini, verschiedene Sorten Pech, Harzessenz und Harzöle, sie dienen zur Bereitung von Lacken und Firnissen, als Bindemittel in der Papierfabrikation, zur Herstellung von Harzseifen infolge ihrer Eigenschaft mit Alkalien Verbindungen einzugehen und zu manchem Anderen; man kann sagen, ein förmlicher Industriezweig gründet sich auf die Gewinnung und Verarbeitung der verschiedenen Terpentine.

Zum Mindesten ist es schon desshalb wohl interessant zu erfahren: „Welche Bestandteile enthalten diese Harzkörper und wie verhalten sie sich in chemischer Beziehung?“

Leider haben die meisten früheren Forscher ihren Untersuchungen über die Koniferenharze Handelsmaterial zu Grunde gelegt, vor allem Kolophonium und Galipot, die doch beide zum grössten Teil Produkte mehrerer Abietineenarten sind und zumeist ausserdem noch durch verschiedene Operationen, denen sie unterworfen werden — wie Destillation, Erhitzen und Schmelzen —, nachträgliche Veränderungen erlitten haben.

Dass auf die Art und Herkunft des Untersuchungsmaterials so geringer Wert gelegt und so wenig Rücksicht genommen wurde, ist nicht besonders vorteilhaft für die wissenschaftliche Erkenntnis dieser Harzkörper gewesen, und aus diesem Umstande erklärt sich wohl auch zum Teil die Thatsache, dass die Meinungen der einzelnen Autoren oft sehr auseinandergehen, und

Digitized by Google

die Untersuchungsergebnisse ziemlich verschieden von einander sind.

Dazu kommt noch, dass die Chemiker, welche sich mit der Koniferenharzchemie befassten, nur meist eine gut charakterisierte Substanz aus dem Harzkörper isolierten und weiter studierten, während sie die übrige, oft den weitaus grössten Teil ausmachende Harzmasse bei Seite legten und bei der Untersuchung kaum oder gar nicht berücksichtigten. Damit ist natürlich der Pharmakognosie nicht gedient, diese verlangt eine möglichst vollständige Untersuchung aller Bestandteile, aus denen sich die betreffende Harzdroge zusammensetzt, um von ihr der Wissenschaft ein allgemeines Bild der wirklichen Zusammensetzung zu verschaffen.

Selbstredend ist es dabei auch wünschenswert, die einzelnen isolierten und reinen Substanzen in theoretisch-chemischer Hinsicht so weit wie möglich zu analysieren und zu studieren. Leider aber stösst man gerade bei Harzkörpern vielfach auf Hindernisse, indem sich die isolierten Harzbestandteile häufig indifferent gegen Reagentien verhalten oder durch Einwirkung solcher oft Zersetzung erleiden. —

Aus allen diesen Gründen erschien es Prof. Tschirch wünschenswert und notwendig, auf Grund der in den letzten Jahren gemachten Fortschritte in der Harzchemie die Koniferenharzprodukte von neuem einer einheitlichen und sorgfältigen Untersuchung zu unterziehen, dabei streng von dem Grundsatze ausgehend, nur den Harzsaft resp. das Harz einer bestimmten Abietineenart und von sicherer autentischer Herkunft als Ausgangsmaterial zu benützen.

Dies ist begreiflicherweise nicht leicht auszuführen und die Schwierigkeiten, die in diesem Falle bei der

Digitized by Google

Beschaffung des Rohmaterials entgegentreten, haben jedenfalls die meisten Forscher abgehalten, diesen allein richtigen Weg zu betreten. Immerhin ist er von einigen Forschern, wie später ersichtlich, bereits begangen worden.

Durch die Bemühungen Prof. Tschirchs und die Unterstützung von verschiedenen Seiten gelang es, folgende Koniferenharze von sicherer Quelle zu erhalten und zur Untersuchung zu bringen:[1])

1. Harz von Pinus palustris,
2. „ „ Pinus silvestris,
3. „ „ Picea vulgaris,
4. Balsam von Abies pectinata,
5. „ „ Larix decidua,
6. „ „ Abies canadensis.

Zu diesen sollen, wie Tschirch beabsichtigt, noch die Harzprodukte der beiden französischen Abietineen kommen, nämlich von Pinus Pinaster Solander und Pinus Laricio Poiret.

Die Untersuchungen vorstehender Harzsekrete werden im chemischen Laboratorium des pharmazeutischen Instituts der Universität Bern unter Prof. Tschirchs Leitung ausgeführt und sind zum Teil abgeschlossen. Mir fiel die Bearbeitung der beiden Harzbalsame von Larix decidua Mill. und Abies pectinata DC. — des venetianischen oder Lärchen-Terpentins und des Strassburger oder Weisstannen-Terpentins — zu, und werde ich über den Gang und die Ergebnisse der Untersuchungen in dieser Arbeit berichten.

Unter „Terebinthina oder Terpentin“ im allgemeinen versteht man die Harzsäfte verschiedener Pinus-, Larix- und Abies-Arten, zur Familie der Abietineen und zur Klasse der Koniferen gehörig, welche hauptsächlich in

---

[1]) Tschirch, die Harze und die Harzbehälter (1900) S. 269.

Digitized by Google

Europa sowie in Nordamerika vorkommen und daselbst die grossen Nadelholzwaldungen bilden.

Es sind Holz- und Rindenbalsame, die teils freiwillig, teils beim Verwunden der Stämme, d. h. durch Anschneiden, Anbohren, Anstechen in mehr oder minder reichlicher Menge ausfliessen. Je nach Art ihrer Herkunft und Gewinnung zeigen die einzelnen Sorten, die man im Handel kennt, in ihrer Konsistenz, Zusammensetzung, Farbe, Geruch und Geschmack ziemliche Abweichungen von einander.

Mangel an Klarheit und meist auch weniger angenehmer Geruch unterscheiden die gemeinen Terpentinsorten von den feineren, welch' letztere allerdings auch wegen der Höhe ihres Preises in geringerer Menge in den Handel kommen.

Zu diesen gehören nun der venetianische und der Strassburger Terpentin, die sich durch besondere Klarheit und aromatischen Geruch auszeichnen.

Da die Terpentine Auflösungen verschiedener Harzkörper in ätherischem Öl — in wechselnden Mengen — sind und wegen ihrer dickflüssigen Konsistenz hat man sie früher mit Recht aber unwissenschaftlich zu den Balsamen oder Weichharzen gezählt, wie sich überhaupt früher die Einteilung der Harze nach ihrer äusseren Beschaffenheit richtete. Neuerdings bezeichnet man die Koniferenharze und somit auch die Terpentine als „Terpenharze", da man erkannt hat, dass die ätherischen Öle derselben aus mehreren isomeren Kohlenwasserstoffen der Formel C_{10} H_{16} — Terpene genannt — bestehen, und die verschiedenen darin gelöst befindlichen Harzkörper zu den Terpenen in mannigfacher Beziehung stehen.

Nach Tschirchs neuester Terminologie, welche die Harze nach ihrer inneren Zusammensetzung einteilt,

Digitized by Google

werden die Koniferenharze zu den „Resinolsäureharzen“ gerechnet, weil ihr Hauptbestandteil harzsäureartigen Charakter trägt, d. h. zum grössten Teil aus Harz- oder Resinolsäuren besteht.

Von dem römischen Schriftsteller Galenus[1]) erfahren wir, dass der Name „Terpentin“ ursprünglich dem Harzsafte der Pistacia Terebinthus L., dem jetzt weniger bekannten chiotischen oder cyprischen Terpentin, beigelegt war und erst später auf die Harze der Koniferen übertragen wurde.

Die Bezeichnung ist möglicherweise zuerst in Persien geschehen, da das Wort Turmentin oder Termentin der persischen Sprache angehört; das lateinische Wort „Terebinthus“ kommt vielleicht vom griechischen „τερέω = ich bohre an“.

Wie die meisten harzartigen Drogen[2]) werden auch die Koniferenharze in besonderen Sekreträumen gebildet und zwar in den schizogenen sogenannten „Harzkanälen oder Balsamgängen“. Diese sind anfangs meist kugelig bis länglich, strecken sich aber in ihrer weiteren Entwickelung bedeutend, und zwar in axialer Richtung, wenn sie im Stranggewebe (Xylem oder Phloëm) liegen, in radialer Richtung in den Markstrahlen. Dabei geschieht es, dass die in gekreuzten Richtungen wachsenden Gänge auf einander treffen und auf diese Weise in Verbindung treten, und so erklärt es sich, dass bei einer verhältnismässig kleinen Verwundung des Stammes ein reichlicher Ausfluss stattfindet, weil eben der Harzsaft eines ziemlich grossen Bezirkes infolge Kommunikation der Balsamgänge zum Ausfluss gebracht wird.

Die schizogenen d. h. intercellular entstandenen

---

[1]) Flückiger, Pharmakog. d. Pflzr. (1867) S. 69.

[2]) Tschirch, Angew. Pflanzen-Anatomie (1889) S. 479—508.

Digitized by Google

Balsambehälter[1]), welche die Sekrete der Abietineen enthalten, sind von kleinen, dünnwandigen secernierenden Zellen ausgekleidet, doch sind diese selbst sowie die umgebenden Gewebepartien — zusammen kurz Epithel genannt — sowohl anfangs wie auch später sekretfrei[2]) und tritt das Sekret nur in den gangartigen Intercellularräumen auf. Diese scheinen sich in lebenden Pflanzen zunächst über ihre ursprüngliche Anlage hinaus nicht zu vergrössern, erst beim Absterben oder Austrocknen — also bei Verwundungs- und Krankheitserscheinungen — der Pflanzenteile[3]) greift die Verharzung in der Borke und im Kernholz durch Zerstörung der Zellmembranen gewisser Gewebekomplexe um sich, es entstehen unregelmässige Harzlücken von oft grösserem Umfange, welche von lysigen entstandenen kaum zu unterscheiden sind. Solche „Harzgallen oder Harzbeulen" kann man bei verschiedenen Nadelhölzern häufig beobachten und nach Tschirch[4]) als schizo-lysigene Sekretbehälter bezeichnen.

Die einzelnen Koniferen zeigen bei der Bildung und Verteilung der Balsamgänge, sowie bei der Verbreitung des Harzsaftes in Kernholz, Splint und Rinde grosse Verschiedenheit. So finden sich z. B. bei der Weisstanne (Abies pectinata) die zu Harzblasen erweiterten Harzkanäle nur in der Rinde und Borke, aber nicht im Holz, während bei der Lärche (Larix decidua) das Kernholz der Hauptsitz des Harzes ist, weniger schon der Splint und am wenigsten die Rinde.

Nach diesen besonderen Verhältnissen richtet sich auch die Art der Verwundung (Anbohren, Anschneiden,

[1]) Tschirch, die Harze und die Harzbehälter (1900) S. 396.
[2]) Mayr, Botanisches Centralblatt (1884) XIX, S. 23.
[3]) Frank, Handbuch der Pflanzenkrankheiten, S. 83—84.
[4]) Pflanzenanatomie S. 517.

Digitized by Google

Anstechen), welche die Praxis für die verschiedenen Abietineenarten zur Gewinnung und Ausbeutung ihres Harzsaftes eingeschlagen hat.

In der Auffassung über die Bildung und Entstehung der Koniferenharze in der Pflanze begegnen wir noch den verschiedensten Ansichten. Auf jeden Fall sind die Harzkörper Ausscheidungsprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels; aber ob diese durch direkte Verharzung der Cellulose und Stärke oder durch Umwandlung der ätherischen Öle infolge Sauerstoffaufnahme entstehen, das ist zur Zeit noch keinesfalls aufgeklärt.

— „Ist das Harz das Ergebnis physiologischer Umbildungen und Vorgänge im Pflanzenorganismus, und findet sich in diesem Falle das so entstandene Harz im dem es begleitenden ätherischen Öl gelöst, wie bei den natürlich ausfliessenden Balsamen der Abietineen, oder entsteht es durch Oxydation des ätherischen Öles infolge Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs?“ —: Diese beiden Fragen haben schon viele Forscher beschäftigt.

Wir wissen wohl bereits seit beinahe 100 Jahren, dass viele ätherische Öle, vor allen das Terpentinöl, an der Luft „verdicken und verharzen“, aber es ist bis jetzt noch nicht gelungen, durch Einwirkung künstlicher Oxydationsmittel wie Ozon, Salpetersäure u. s. w. auf Terpentinöl, ein Harz zu erhalten, das gleiche Eigenschaften wie jenes besitzt, welches die Terpene in der Natur begleitet.

Neben anderen nahm z. B. Hlasiwetz[1]) die Entstehung der Terpenharze aus den Terpenen an und kleidete den Vorgang in folgende Formel:

$$2\,(C_{10}\,H_{16}) + 3\,O = C_{20}\,H_{30}\,O_2 + H_2\,O.$$

Ebenso wie man versuchte, künstlich durch Oxy-

[1]) Lieb. Annal. 143 (1867) S. 290.

Digitized by Google

dation aus Terpenen zu Harzen zu gelangen und dadurch harzähnliche Körper erhielt, sind auch Versuche unternommen worden, umgekehrt durch Reduktion aus Harzen Terpene resp. Kohlenwasserstoffe darzustellen. Dies ist auch geglückt, denn Liebermann[1]), Haller[2]) und Vesterberg[3]) erhielten aus Koniferenharzsäuren durch Behandeln derselben mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor zu den Terpenen gehörige Kohlenwasserstoffe.

Durch diese Ergebnisse ist man berechtigt anzunehmen, dass die Terpenharze oder wenigstens in diesen vorkommende Substanzen zu den Terpenen in gewisser, wenn nicht naher Beziehung stehen. Dass die Terpene in chemischer Hinsicht mit den Terpenharzen eng verknüpft, ja dass wahrscheinlich sogar letztere Derivate der Polyterpene sind, dieser Meinung ist auch Tschirch.[4]) Bezüglich der Entstehung aber neigt er der Ansicht zu, dass das Harz der Resinolsäureharze (Terpenharze) nicht aus dem ätherischen Öle hervorgeht, wohl aber beide die Abkömmlinge einer gemeinsamen Muttersubstanz sind. —

Wenn ich an dieser Stelle ausführlicher, als es vielleicht nötig erscheint, auf die allgemeine und spezielle Litteratur der Koniferenharze eingehe, so geschieht dies im Einverständnis mit Prof. Tschirch und zwar deshalb, weil diese Arbeit als erste aus der Reihe der neueren Untersuchungen über Koniferenharzprodukte im pharm. Institut der Universität Bern hervorgeht. Aus diesem Grunde ist es angebracht, zum späteren Vergleich der neuen Ergebnisse mit den früheren eine Übersicht über die hauptsächlichste Koniferenharzlitte-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884) S. 1884.
[2]) Ebenda 18 (1885) S. 2165.
[3]) Ebenda 19 (1886) S. 2167.
[4]) Die Harze und die Harzbeh. S. 327.

Digitized by Google

ratur im Zusammenhang zu geben, die allerdings sehr umfangreich ist, und deren ausführliche Zusammenstellung schon reichlichen Stoff für eine selbständige Arbeit geben würde.

Obgleich ich die einschlägige Litteratur selbst an allen mir zugänglichen Originalquellen studiert habe, halte ich mich doch bei der Anführung an das neu erschienene Buch Tschirchs „Die Harze und die Harzbehälter", in welchem die Fortschritte der Harzchemie von Anfang an in systematischer Reihenfolge festgelegt sind.

Bevor ich die spezielle Litteratur der beiden Balsame von Larix decidua und Abies pectinata berühre, folgt zunächst ein Auszug der bisherigen Untersuchungen über Koniferenharze im allgemeinen.

Bouillon-Lagrange[1]) und Braconnot[2]) erkannten zuerst den Säurecharakter verschiedener Harze, und letzterer zugleich die merkwürdige Eigenschaft derselben, mit Alkalien Verbindungen einzugehen, die er mit dem Namen „Savons resineux = Harzseifen" belegte. Braconnot bestimmte bereits die Sättigungskapazität von diversen Harzen, zum Beispiel des Kolophoniums, aber vor allem Otto Unverdorben[3]) ist es, dem wir eine Menge interessanter Beobachtungen auf dem Gebiete der Koniferenharzchemie verdanken. Er untersuchte das Kolophonium, den Balsam. venet. und canadens., Terebinth. communis, ferner die Harze von Pinus silvestris und Pinus abies in ausführlicher Weise und isolierte daraus mehrere Substanzen, darunter verschiedene Harzsäuren. Die sogenannten Harzseifen er-

[1]) Ann. de Chim, 51 pag. 76.

[2]) Ann. de Chim. 68 (1808) pag. 19.

[3]) Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. VII (1826) S. 311, ebenda VIII (1826) S. 485 und XI (1827) S. 27 u. 230.

Digitized by Google

kannte er als Salze der Harze, d. h. als Verbindungen der Harzsäuren mit Basen. Er stellte eine grosse Anzahl solcher Salze dar, analysierte sie eingehend und fand, dass sich die Säure daraus am Zinkpol abscheidet, auch dass die Sättigungskapazität verschieden gross ist. Unverdorben erhielt aus den angegebenen Harzen eine amorphe und eine krystallisierende Säure; erstere bezeichnet er mit Pininsäure (α-Harz von Berzelius), letztere mit Sylvinsäure (β-Harz von Berzelius). Ausserdem unterscheidet er noch die Kolopholsäure (γ-Harz von Berzelius) und die Kolophonbrandsäure, die beide als Zersetzungsprodukte der vorhergenannten Säuren aufzufassen sind und sich in grösserer oder geringerer Menge je nach dem Grade der Erhitzung des Kolophoniums darin bilden und finden. Er bestimmte ferner quantitativ den Gehalt an Terpentinöl, weist ausser den Harzsäuren noch indifferente Harzsubstanzen nach und bemerkt, dass alle diese Körper in wechselnden Mengen je nach Art und Alter, Abstammung und Gewinnung der Harze in denselben enthalten sind. Schliesslich erkennt er noch den bitteren Geschmack vieler Harze, entdeckt im venetianischen Terpentin die Bernsteinsäure und nennt die „Balsame oder Weichharze" Verbindungen von Harzen mit schwer- und leichtflüchtigen Ölen.[1]) Berzelius pflichtet der Ansicht Unverdorbens, dass einige Harzkörper „Säuren" seien, nicht bei, bezeichnet aber die Verbindungen der Harze mit Basen als Resinate.

Dass die Harze doch nicht nur aus amorphen Substanzen bestehen, sondern auch krystallisierende Be-

[1]) Unverdorbens Resultate finden sich auch in Trommsdorffs Neu. Journ. d. Pharm. im 8. und 9. Bande, sowie im Berzelius'schen Lehrbuche veröffentlicht.

Digitized by Google

standteile enthalten, war allerdings schon vor der von Unverdorben entdeckten Sylvinsäure bekannt.

Ries in Wien[1]) erhielt bereits im Jahre 1814 aus einer alkoholischen Lösung weissen Pechs von Pinus sylvestris unter günstigen Umständen durch Einwirkung von H_2SO_4, HNO_3 oder HCl einen Körper in grossen Krystallen, welchen dann später Unverdorben mutmasslich als identisch mit seiner Sylvinsäure bezeichnet.

Ungefähr zu gleicher Zeit wie Unverdorben gab auch Baup in Lausanne[2]) bekannt, dass er aus dem Harze von Pinus abies eine in vierseitigen Blättchen —, und aus französischem Kolophonium, wahrscheinlich von Pinus maritima stammend, eine in dreiseitigen Blättchen krystallisierbare Substanz isoliert habe; der ersteren giebt er den Namen „acide abiétique", letzterer „acide pinique".

Zugleich schreibt er, dass beide Körper sauer reagieren und wahre Salze bilden.

Nach Ansicht Poggendorfs[3]) waren diese von Baup angekündigten Stoffe wohl nicht mit Unverdorbens Sylvinsäure als identisch zu betrachten, während Unverdorben selbst dies später im Gegenteil nicht in Abrede stellt. Von Baups Bezeichnungen rühren auch die Namen Abietinsäure und Pininsäure her, die dann von den folgenden Autoren zum Teil beibehalten wurden.

Einige Jahre später stellten Trommsdorff[4]) und Rose[5]) fast zu gleicher Zeit — dem Beispiele Unverdorbens folgend — aus Kolophonium die freie krystal-

---

[1]) Jahresbericht des polytechnischen Instituts in Wien I (1824) S. 435.

[2]) Extrait d'une lettre de Mons. Baup, Ann. de chim. et phys. 31 (1826) p. 108.

[3]) Pogg. Annal. XI (1827) S. 27.

[4]) Liebigs Annal. 13 (1835) S. 169.

[5]) Poggend. Annal. 33 (1834) S. 33.

Digitized by Google

lisierende Säure dar und blieben bei der Bezeichnung Sylvinsäure. Sie analysierten dieselbe, auch einige ihrer Salze und gaben ihr auf Grund der analytischen Ergebnisse die Formel $C_{40} H_{60} O_4$ (oder $C_{20} H_{30} O_2$). Diese Formel stellte zuerst Trommsdorff auf, Rose vorher die Formel $C_{40} H_{64} O_4$, aus welcher er schliesst, dass das Kolophon ($C_{20} H_{32} + O_2$) ein Oxyd des Terpentinöls ist, dem er seiner Theorie nach die doppelte Dumas'sche Formel $C_{20} H_{32}$ zu Grunde legt. Er kommt aber später zur Trommsdorff'schen Formel $C_{40} H_{60} O_4$ zurück, die neben ihm auch Liebig,[1]) Laurent[2]) und Hess[3]) bestätigten. Durch Rose erfahren wir noch die wichtige Thatsache, dass die Harze in alkoholischer Lösung bei längerem Stehen an der Luft sich verändern, ihre Krystallisationstähigkeit verlieren und dann eine andere Zusammensetzung besitzen.

Cailliot[4]) beschäftigt sich hauptsächlich mit der Untersuchung der Harzprodukte von Koniferen mit aufwärts gerichteten Zapfen, worunter er Abies pectinata, Abies balsamea und Abies excelsa versteht, und werde ich davon bei der speziellen Litteratur des Strassburger Terpentins zu sprechen haben.

Später studierte Cailliot[5]) auch die Oxydationsprodukte des Terpentinöles mittels HNO_3, um zu sehen, ob die Harze Produkte der Vegetation sind oder sich erst ausserhalb des Organismus bilden. Er erhielt dabei

---

[1]) Liebigs Ann. 13 (1835) S. 174.

[2]) Ann. chim. et phys. 65 S. 324.

[3]) Lieb. Ann. 29 (1839) S. 135.

[4]) Essai chimique sur les Térébenthines des sapins à cône redressé. Journ. de pharm. 16 (1830) p. 436, auch Trommsd. neu. Journ. 23 (1831) S. 168.

[5]) Ann. chim. et phys. (3) 21 S. 27 u. Lieb. Ann. 64 (1848) S. 376.

Digitized by Google

Terephthalsäure, Terebenzinsäure und Terechrysinsäure, ferner zwei den natürlichen ähnliche Harze.

Bis dahin hatte man die Bezeichnung Sylvinsäure für die krystallisierte Säure jeder Kolophoniumsorte beibehalten, ohne sich um die Herkunft und Abstammung derselben zu kümmern. Hierin trat jedoch eine Änderung ein, als Laurent[1]) aus dem Bodensatz des französischen Terpentins von Pinus maritima, dem sogenannten Galipot, und auch aus Bordeaux-Kolophonium eine neue Säure isolierte, die zwar gleiche prozentische Zusammensetzung mit der Sylvinsäure zeigte, deren Krystallform, Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften aber davon verschieden waren; er nannte sie desshalb, weil von „Pinus maritima" stammend, Pimarsäure, und dürfte diese jedenfalls mit der von Baup aus französischem Kolophonium krystallisiert erhaltenen „acide pinique" in Beziehung zu bringen sein. Im Verlauf der weiteren Untersuchung giebt Laurent an, dass die Pimarsäure saure und normale Salze, ferner im Vacuum destilliert eine prozentisch gleich zusammengesetzte Säure, die Pyromarsäure, beim Auställen ihrer Lösung in Schwefelsäure durch Wasser ein Pimarsäurehydrat liefert. Beim Behandeln der Pimarsäure mit HNO_3 erhielt er eine nicht krystallinische stickstoffhaltige Säure, welche er Azomarsäure benennt und bei der trockenen Destillation eine ölartige Flüssigkeit, das Pimaron. Trotzdem damals schon lange vorher das Verharzen des Terpentinöls bekannt war, vertritt Laurent die wenig wahrscheinliche Ansicht, dass das Harz nicht aus den Ölen, sondern umgekehrt jedenfalls die Öle aus den Harzsäuren durch Reduktion hervor-

[1]) Ann. chim. et phys. 65 S. 324 u. 72 S. 383.

Digitized by Google

gehen. Siewert[1]) war der nächste, der nun die beiden krystallisierenden Harzsäuren, die Sylvin- und Pimarsäure einem sorgfältigen Studium unterzog und sie optisch und krystallographisch miteinander verglich. Er erklärt beide für isomer, aber nicht identisch, indem sie im Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und in der Krystallform differieren. Beiden legt er demzufolge die Formel $C_{20} H_{30} O_2$ bei, obgleich seine Analysen nicht besonders gut für diese stimmen. Maly widmete sich speziell dem Studium des Kolophoniums und bediente sich einer amerikanischen über Triest in den Handel gekommenen Sorte.[2]) Da er jedoch die amerikanischen Pinusspezies, die gewöhnlich zur Bereitung des Kolophoniums dienen, nicht sicher kannte, untersuchte er auch zum Vergleich Harze einheimischer Abietineenarten, so die von selbst ausgeflossenen und am Stamme eingetrockneten Harze der Rottanne (Pinus Abies L.) und der Lärche (Pinus Larix L.). Die krystallisierende Säure des Kolophoniums, die er aus diesem ohne besondere Vorsicht leicht und in reichlicher Menge isolierte, nannte er — sich an Baup anschliessend — Abietinsäure. Maly analysierte sie, fand den Schmelzpunkt bei 165°, stellte einige Salze und zwei Ester dar und erklärt, dass sie eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{44} H_{64} O_5$ ist, indem er die frühere Formel $C_{20} H_{30} O_2$ resp. $C_{40} H_{60} O_4$ verwirft. Die Sylvinsäure der früheren Autoren hält er für identisch mit seiner Abietinsäure und führt die Differenzen bei den Analysen auf nicht völlige Reinheit der Säuren zurück. Die amorphe Pininsäure Unverdorbens schlägt er vor zu

[1]) Zeitschr. f. d. gesammt. Naturw. 14 S. 311 u. Jahresber. 1859 S. 508.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CXXIX (1864) S. 94 und ebenda Bd. CXXXII (1864) S. 249.

Digitized by Google

streichen und auch von der Pimarsäure Laurents sagt er, er habe noch nicht Gelegenheit gehabt, sich dieselbe zu verschaffen oder sie zu beobachten, er glaube, dass diese nichts anderes als Abietinsäure gewesen sei. Infolgedessen kommt er zu dem Schlusse, dass die Abietinsäure eine den Terpentinen von verschiedener Herkunft gemeinsame Säure ist. In diesem Punkte stimmt ihm auch Kraut[1]) bei, der ebenfalls Abietinsäure mit Pimarsäure identifiziert und die Formel Malys durch weitere Analysen bestätigt.

Ferner versucht Maly nachzuweisen, dass das reine Kolophonium zum grössten Teil aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht und dieses durch Aufnahme von 1 Molekül H_2O in die krystallisierende zweibasische Abietinsäure übergeht nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{rl} & C_{44}H_{62}O_4 \quad \text{Abietinsäureanhydrid} \\ + & H_2O \\ \hline & C_{44}H_{64}O_5 \quad \text{Abietinsäure.} \end{array}$$

Beim Verdunsten von rektifiziertem Terpentinöl in flachen Schalen an der Luft erhielt Maly wohl eine zähe, gelbbraune, harzartige Masse, konnte aber in diesem Rückstand keine krystallisierende Abietinsäure nachweisen und schliesst aus diesen Umständen sehr richtig, dass die Entstehung der Harze aus ätherischen Ölen doch komplizierter sein muss, als man bisher allgemein annahm. Später allerdings kommt selbst Maly[2]) zu dem Resultat, dass wohl Sylvinsäure und Abietinsäure identisch, aber Abietinsäure und Pimarsäure doch von einander verschieden sind. Gegen Malys erste Annahme, dass die Abietinsäure die in den Koniferenharzen allein vorkommende Säure sei, und gegen seine

[1]) Gmelins Handbuch IV, 2 S. 1743 und ebenda VII, 3 S. 1997.
[2]) Lieb. Annal. 161 (1872) S. 115.

Digitized by Google

aufgestellte Formel richteten sich denn auch bald verschiedene Entgegnungen. So erklärte Strecker[1]) die von Siewert angegebene Formel $C_{20} H_{30} O_2$ als die richtige und auch Duvernoy[2]), welcher die Säure aus dem französischen Galipot — also die Pimarsäure — einer neuen Bearbeitung unterzog, fand, dass diese von Laurent entdeckte und benannte Säure in der That der ihr zugeschriebenen Formel entspricht und neben normalen auch saure Salze bildet.

Mit diesen Begründungen war nun das Vorhandensein zweier krystallinischer Säuren in den Koniferenharzen festgestellt: die Abietinsäure, mit der die Sylvinsäure als identisch betrachtet werden durfte, hauptsächlich in amerikanischen Kolophonium vorkommend, und die Pimarsäure im französischen Galipot oder Bordeaux-Kolophonium.

Die Herstellung der krystallisierenden Harzsäuren geschah bis dahin fast ausschliesslich durch Digerieren des vom ätherischen Öl befreiten und zerkleinerten Harzes (Kolophonium) mit verdünntem Alkohol und nachherigem Umkrystallisieren des krystallinischen Rückstandes aus starkem Alkohol.

Flückiger[3]) giebt eine neue Methode an, er erhielt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Kolophoniumlösung eine krystallinische Säure, die er mit Malys Abietinsäure als identisch betrachtet. Letztere Annahme beweist Emmerling[4]) auf analytischem Wege als Thatsache und behält die Maly'sche Formel bei. Er beschreibt ausserdem einige Derivate der Abietinsäure, bespricht die Chlorzinkdestillation

[1]) Lieb. Ann. 150 S. 131.
[2]) Lieb. Ann. 148 (1868) S. 143.
[3]) Journ. f. pract. Chemie 101 S. 235.
[4]) Berl. Ber. 12 S. 1441.

Digitized by Google

und die Einwirkung von Jodwasserstoff, sowie die Produkte der Kalischmelze und der Chromsäureoxydation. Schreder[1]), der neben anderen Forschern wie Hlasiwetz[2]) und Franchimont[3]) die Beziehungen der Terpene zu den Terpenharzen und umgekehrt studierte, nahm die frühere Methode von Cailliot wieder auf und fand bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kolophonium Isophthalsäure ($C_8 H_6 O_4$) und Trimellithsäure ($C_9 H_6 O_6$), in den Laugen eine kamphresinsäureähnliche Substanz und Terebinsäure, bei gleicher Behandlung des Terpentinöls Terephthalsäure. Emmerling[4]) erhielt bei der Chromsäureoxydation der Abietinsäure zwar auch Trimellithsäure, besonders aber Essigsäure und keine Terebinsäure und Isophthalsäure; jedoch hat dafür Williams[5]) bei der Oxydation des Terpentinöls mittels HNO_3, wie früher Cailliot, Terebinsäure und Pyroterebinsäure nachgewiesen.

Auf Grund dieser Ergebnisse waren nun sicher Beziehungen der Terpene zu den Terpenharzen festgestellt, weil beide bei der Oxydation gleiche oder ähnliche Produkte liefern. Kelbe[6]) wandte bei seiner Arbeit über die Produkte der trockenen Destillation der Harze die Methode der Verseifung an. Er behandelte das Destillationsprodukt — sogenanntes Harzöl — mit Soda, tällte die Seife mittels Kochsalz aus und erhielt so eine dickflüssige gallertartige Masse, die alle Eigenschaften einer Harzseife besass. Diese zersetzte er durch Salzsäure und krystallisierte den erhaltenen Niederschlag

---

[1]) Lieb. Annal. 172 (1874) S. 93.
[2]) Lieb. Annal. 143 (1867) S. 290.
[3]) Arch. neerl. sc. ex. et nat. VI (1871) S. 426.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879) S. 1441.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 6 S. 1094.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13 (1880) S. 888.

Digitized by Google

ausnahmsweise nicht in Alkohol, sondern in Eisessig um. Die Analyse ergab ihm annähernd für Abietinsäure stimmende Zahlen.

Neues bringen die Untersuchungen von Liebermann und Haller. Ersterer[1]) stellt zunächst nochmals fest, dass die Abietinsäure nichts anderes als die Sylvinsäure früherer Autoren sei und die Differenz beider in der Analyse nur von der grösseren oder geringeren Reinheit der Substanz abhänge; er behält daher den ursprünglichen Namen Sylvinsäure bei. Er schreibt, dass man auf die Schwankungen im Schmelzpunkt nicht zu viel Gewicht legen dürfe, da die Harzsäuren trotz noch so häufigen Umkrystallisierens, niemals glatt und scharf schmelzen, sondern schon beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes erweichen, wodurch die Bestimmung ungenau wird. Keinesfalls aber hält er die aus dem Kolophonium gewonnene Sylvinsäure mit der aus Galipot dargestellten Pimarsäure für identisch, obgleich beide seinen Analysen nach dieselbe prozentische Zusammensetzung haben. Ihre Verschiedenheit zeigt sich in der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt, dem Drehungsvermögen, namentlich aber in der Art des Krystallisierens, indem die Pimarsäure niemals in der für Sylvinsäure charakteristischen Form (spitze Blättchen) erhalten werden konnte. Liebermann gelang es auch, und dies ist von Wichtigkeit, aus Pimarsäure wie aus Sylvinsäure durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor — also durch Reduktion — zu den Terpenen gehörige Kohlenwasserstoffe zu isolieren. Ferner bringt er die Harzsäuren ausser zu den Terpenen noch zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) in Beziehung, indem erstere und letztere eine annähernd

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17 (1884) 2, S. 1884.

Digitized by Google

gleiche oder ähnliche Farbenreaktion bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure geben. Inzwischen hat sich die Zahl der Harzbestandteile mit Cholesterinreaktion vermehrt, ebenso die Zahl der Reaktionen selbst, seitdem zu der Liebermann'schen „Cholestolreaktion" die von Salkowsky-Hesse[1]), die von Salkowsky allein[2]) und schliesslich die Mach'sche[3]) getreten sind.

Haller[4]) nahm die Untersuchungen Liebermanns wieder auf, weil — wie er schreibt — über diese beiden Säuren (Sylvin- und Pimarsäure) mit Ausnahme der prozentischen Zusammensetzung so viel divergierende Angaben existieren. Er bestätigt in der Hauptsache die von Liebermann gemachten Angaben analytisch und fügt die Analysenresultate bei.

Das Drehungsvermögen der Sylvinsäure in alkoholischer Lösung fand Haller bei -53^0 konstant, dagegen erwies sich die Pimarsäure als optisch völlig inaktiv. Hieran knüpft er die Frage, ob vielleicht das Aufhören der an weniger reiner Säure beobachteten optischen Aktivität von der Eliminierung von Verunreinigungen herrührt, oder ob sie aus anderen Ursachen während des Reinigungsverfahrens verloren geht, eine Bemerkung, die Beachtung verdient.

Die von Liebermann aus Sylvin- und Pimarsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe stellte er von neuem dar, fand aber für ihre Zusammensetzung — auf $C_{10}H_{16}$ bezogen — etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff, wie folgende Analysenwerte zeigen:

---

[1]) Lieb. Ann. 211 (1882) S. 272.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 11 (1872) S. 443.
[3]) Monatshefte für Chemie 15 (1894) S. 632.
[4]) Berichte der deutschen chemischen Ges. 18 (1885) 2, S. 2165.

Digitized by Google

Gefund. aus Pimars.	Gefund. aus Sylvins.	Berechn. f. $C_{10}H_{16}$	
C = 87·85	87·57	88·23	%
H = 13·01	12·63	11·77	%

Beide Kohlenwasserstoffe waren optisch inaktiv und schienen nach seiner Ansicht identisch zu sein.

Bis zu diesem Zeitpunkt hatte man allgemein angenommen, dass dem Kolophonium von amerikanischen Pinusarten stammend die Abietinsäure und dem Galipot der französischen Harzbäume die Pimarsäure eigen sei. Hierin trat aber eine Wendung ein, als 1884 eine Abhandlung Valentes „Sull acido silvico“[1]) erschien, die er aus „Colophonium di Bordeaux“ isolierte. Ob Valente wirklich oder vielleicht irrtümlich wie später Mach behauptet, (anstatt Pimarsäure) Sylvin- resp. Abietinsäure, welch' letzteren Namen wir jetzt definitiv festhalten wollen, in den Händen gehabt hat, mag dahingestellt bleiben. Immerhin ist ersterer Fall leicht möglich, haben doch auch Ducommun, Mach, Rimbach, wie wir später sehen werden, nicht stets aus Galipot Pimarsäure und aus Kolophonium ausschliesslich Abietinsäure erhalten. Schon Berzelius hatte lange Zeit vorher bemerkt, dass die Sekrete nicht einheitlich zusammengesetzte Substanzen stets gleicher Beschaffenheit sind, und dieser Meinung schloss sich Frémy[2]), der Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Balsame anstellte, an, indem er sagt: „Die Balsame sind keine Körper von bleibender Beschaffenheit“.

Perrenoud[3]), unter dessen Anleitung zwei Arbeiten von Dietrich und Ducommun über die krystallisierenden Harzsäuren der Abietineen entstanden, ist der

[1]) Atti dela Reale Accademia dei Lincei I, 13, 1884.
[2]) Lieb. Ann. 30 (1839) S. 324.
[3]) Chemikerzeitung IX (1886) S. 1590.

Digitized by Google

Ansicht, dass überhaupt nur zwei Säuren in den Harzen der Abietineen vorkommen, nämlich die Abietinsäure und die Pimarsäure. Klarheit in diesem Punkte zu schaffen, war der Zweck der ersten Arbeit von Dietrich[1]). Dieser benutzte für die Darstellung der Abietinsäure als Ausgangsmaterial amerikanisches Kolophonium von Pinus Taeda, Pinus strobus und Pinus palustris stammend, für Pimarsäure französisches Galipot, den an der Luft erhärteten Terpentin von Pinus maritima und Pinus Pinaster. Durch zahlreiche Analysen weist Dietrich nach, dass die prozentische Zusammensetzung bei Abietinsäure und Pimarsäure die gleiche ist, beide demnach als isomer zu betrachten sind, jedoch nicht als identisch, da sie im Schmelzpunkt, der Krystallform ihrem Drehungsvermögen und ihren Salzen von einander differieren. Auf Grund der Salzbildung bezeichnet er die Säuren als zweibasisch und giebt ihnen die Formel $C_{40} H_{56} O_4$, ohne aber Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt zu haben, weshalb auch die halbe Formel $C_{20} H_{28} O_2$ berechtigt erscheint. Seine Formel bringt er in Zusammenhang mit dem ätherischen Öl des Terpentins, wonach die Säuren Produkte der Oxydation desselben sein würden:

$$4\,C_{10} H_{16} + 4\,O = C_{40} H_{56} O_4 + 4\,H_2 O.$$

Er beschäftigte sich nebenbei auch mit der künstlichen Herstellung von Harzsäuren aus Terpentinöl, indem er auf letzteres Ozon in der Hitze einwirken liess. Er erhielt dabei aber nur harzähnliche Substanzen und kommt deshalb zu dem Schlusse, dass die krystallisierten Harzsäuren in ihrem betreffenden Harz vorgebildet sind und sich mit anderen amorphen Harzkörpern darin gemischt vorfinden.

[1]) Étude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique, Thèse Bern 1883.

Digitized by Google

Die Analysendifferenz der Maly'schen Abietinsäure führt er auf Unreinheit der Substanz zurück und bestreitet das Vorhandensein von Abietinsäureanhydrid im Kolophonium, da die Analysen des Mutterharzes stets weniger Kohlenstoff ergaben als krystallinische Säure selbst.

Diesen Untersuchungen Dietrichs, denen Handelsmaterial zu Grunde gelegt war, schlossen sich die von Ducommun an.[1]) Er wählte den einzig zuverlässigen Weg und studierte nur Harzprodukte sicherer Provenienz so die Harze resp. Harzsäfte von Pinus strobus L. (Weymouthskiefer), Picea vulgaris Lk. (Fichte), Pinus sylvestris (Kiefer), Abies pectinata DC. (Weisstanne) und Larix europaea DC. (Lärche). Er kam dabei zu folgenden Resultaten: Das Harz des Stammes von Pinus strobus enthält Abietinsäure, ebenso das Harz von Picea vulgaris, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Das Kolophonium des Harzes aus dem Stamme von Pinus sylvestris ergab Pimarsäure, während das Kolophonium des Harzes aus der Wurzel desselben Baumes aber merkwürdigerweise Abietinsäure enthielt. Dieses letztere Ergebnis ist der wichtigste und zugleich interessanteste Fortschritt in Ducommuns Untersuchungen; der Umstand, dass Stamm- und Wurzelharz von ein und derselben Abietineenart verschiedene Säuren enthalten, ist ein neuer Beweis dafür, dass die eine oder andere Säure nicht immer bestimmt und allein in der betreffenden Koniferenart vorkommt, was auch spätere Forschungen lehren. —

In neuerer Zeit haben sich noch Vesterberg und Mach um die Erkenntnis der krystallisierten Bestand-

---

[1]) Étude sur les Acides cristallisables des Abiétinées, Thèse Bern 1885.

Digitized by Google

teile von Koniferenharzen verdient gemacht; ihre Resultate können als massgebend für den jetzigen Standpunkt der Sache betrachtet werden.

Vesterberg[1]) beschäftigte sich mit der aus französischem Galipot hergestellten Pimarsäure und erkannte, dass diese gar kein einheitlicher, sondern aus verschiedenen Säuren zusammengesetzter Körper ist.

Bei der Darstellung seiner Pimarsäure verfuhr Vesterberg zunächst in der Weise, dass er zerkleinertes Galipot mit der Hälfte seines Gewichts 70%igen Alkohol unter Umrühren einige Tage digerierte, dann die Flüssigkeit abpresste, den Rückstand mehrmals so behandelte und die schliesslich zurückbleibende weisse Krystallmasse in nicht über 60° erwärmten 85%igen Weingeist löste. Beim Abkühlen schied sich ein Krystallmehl aus, das getrocknet wenig glatt zwischen 130° und 140° schmolz. Dieses löste Vesterberg in Natronlauge, zerlegte das daraus krystallisierende Natronsalz mit Salzsäure und krystallisierte die freigemachte Säure mehrmals aus heissem Eisessig um, bis sie bei 210°—211° glatt und konstant schmolz, eine Eigenschaft, die früher bei den Harzsäuren nicht beobachtet werden konnte. Da ihre alkoholische Lösung das polarisierte Licht stark nach rechts drehte ($[\alpha]\,D = +72{,}5°$) nennt sie Vesterberg Dextropimarsäure und giebt ihr seinen Analysen nach berechnet die Formel $C_{20}\,H_{30}\,O_2$. Die Salzbildung, die er eingehend studiert, lässt auf eine einbasische Säure schliessen. Ausserdem stellt er den Äthyl- und Methylester sowie das Chlorid der Dextropimarsäure dar, zeigt ferner, dass sie im Vacuum unzersetzt destilliert und durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in

[1]) Berichte der chemischen Ges. 18 (1885) 2 S. 3331, ebenda 19 (1886) 2 S. 2167 u. 20 (1887) 2 S. 3248.

Digitized by Google

eine isomere Modifikation vielleicht Sylvinsäure überführt wird. Beim Erhitzen mit HJ und amorphem Phosphor erhielt er Kolophendihydrür $C_{20}H_{34}$, wobei zuerst wahrscheinlich Kolophen $C_{20}H_{32}$ entsteht, und glaubt er die von Liebermann und Haller isolierten Kohlenwasserstoffe ihren Analysen nach als Gemenge von Kolophen und Kolophendihydrür betrachten zu dürfen. Prof. Brögger in Stockholm, der die Krystalle der Dextropimarsäure (α-Pimarsäure) krystallographisch bestimmte, fand, dass sie tafelförmig sind und jedenfalls dem rhombischen System angehören.

In den Mutterlaugen der aus dem Natriumsalz durch HCl freigemachten Säure fand sich nun eine zweite krystallisirende Säure, die nicht glatt bei 140°—150° schmilzt, mit der Dextropimarsäure isomer ist und stark nach links dreht ($[\alpha]D = -272°$), deshalb von Vesterberg als Laevopimarsäure (β-Pimarsäure) bezeichnet wird. „Diese gänzlich von der Dextropimarsäure zu trennen, — schreibt Vesterberg — gelang nur zufällig durch mechanisches Abtrennen einiger grosser gut ausgebildeter Krystalle von der übrigen Kruste"; — allerdings eine wenig glückliche Methode, mit der aber vorläufig in Ermangelung einer besseren fürlieb genommen werden muss.

In den Mutterlaugen des Natronsalzes der ursprünglichen Pimarsäure konnte schliesslich Vesterberg noch eine dritte Säure wahrnehmen, sodass nun nach seiner Ansicht im Galipot drei verschiedene Harzsäuren vorkommen, und die bisher allgemein Pimarsäure genannte aus einem Gemisch dieser drei besteht. Eine ähnliche Auffassung von der Zusammensetzung der Pimarsäure hatte schon vorher Cailliot[1]) gehabt, welcher angiebt, dass reine

[1]) Bull. soc. chim. de Paris, 21 (1874) S. 387.

Digitized by Google

Pimarsäure beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung in drei verschiedene Säuren zerfällt, ebenso durch Einwirkung anderer Lösungsmittel wie z. B. NaOH. Diese drei Säuren seien Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine schwach linksdrehende Säure. —

Die Abietinsäure wurde neuerdings, wie schon erwähnt, von Mach[1]) einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen, wozu er sich die Säure aus amerikanischem Kolophonium verschiedener Handelssorten teils nach der alten Methode durch Behandeln mit verdünntem Alkohol, teils nach der Methode Flückigers durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Kolophonlösung darstellte. Er fand dabei, dass nicht alle Handelssorten gleich gute und reichliche Ausbeute an krystallisierender Säure lieferten, ja drei dunkle, jedenfalls stark erhitzte und zersetzte Sorten gaben überhaupt kein krystallinisches Produkt. Gerade dieser Umstand beweist uns, wie nötig es ist, eine strenge Trennung bei der Untersuchung der Koniferenharze sowohl nach ihrer Genese als auch ihrer nachträglichen Behandlung einzuhalten. Mach versuchte nun zunächst durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol eine möglichst reine Säure darzustellen, was ihm auch gelang, da der Schmelzpunkt bei glatt 153—154° konstant blieb, und wodurch — wie er schreibt — erwiesen ist, dass selbst Harzsäuren in reinster Form wenigstens glatt und scharf schmelzen. Gestützt auf zahlreiches Analysenmaterial stellt er für seine Abietinsäure die völlig neue Formel $C_{19} H_{28} O_2$ auf, die allerdings den früheren der Abietinsäure zugeschriebenen sehr nahe steht, aber doch durch den etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt abweicht. Da-

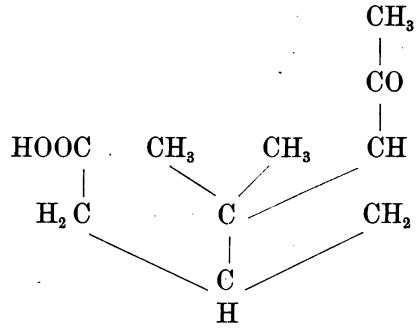
[1]) Monatshefte für Chemie (1893) XIV, S. 186 und ebenda (1894) XV, S. 627.

Digitized by Google

nach wäre also die Pimarsäure $C_{20} H_{30} O_2$ ein Homologes der Abietinsäure, beide unterscheiden sich durch ein CH_2. Mach ist übrigens der erste, welcher von einer Harzsäure Molekulargewichtsbestimmungen ausführte und stehen die von ihm bei der Beckmann'schen Siedepunktmethode erhaltenen Zahlenwerte mit dem Molekulargewicht seiner Abietinsäure — Formel $C_{19} H_{28} O_2 = 288$ — in guter Übereinstimmung. Vor allem ist nun dadurch die Verdoppelung der einfachen Formel, wie sie von früheren Autoren wie Rose, Trommsdorff ($C_{40} H_{60} O_4$), Maly ($C_{44} H_{64} O_5$), auch Dietrich und Ducommun ($C_{40} H_{56} O_2$) angegeben wurde, ausgeschlossen. Mach fand die Abietinsäure optisch aktiv und zwar ebenso wie vorher Haller ($[\alpha] D = -53$) und Dietrich ($[\alpha] D = \pm 48$) linksdrehend, ihr Drehungsvermögen schwankte zwischen $[\alpha] D = -66, 66^0$ bis $-69,69^0$. Ihre Krystallform bestimmte H. Graber, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Prag, welcher sie als monoklin-hemimorph bezeichnet. Durch die Darstellung verschiedener Salze ergab sich, dass Abietinsäure einbasisch ist; so erhielt Mach durch Neutralisation einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge ein saures Salz der Formel $C_{19} H_{27} O_2 K \cdot 3 (C_{19} H_{28} O_2)$, durch längeres Erhitzen von Kaliumkarbonat und Abietinsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung am Rückflusskühler aber ein neutrales Salz $C_{19} H_{27} KO_2$, ausserdem stellte er Baryumabietat von der Zusammensetzung $(C_{19} H_{27} O_2)_2 Ba$ dar. Ferner gelang ihm die Darstellung von Abietinsäure-chlorid und -amid, vor allem aber noch die eines wichtigen Oxydationsproduktes, nämlich einer Ketonsäure der Formel $C_{10} H_{16} O_3$. Mach erhielt diese glatt und in reichlicher Ausbeute durch mässige Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf eine alkalische Abietinsäurelösung in der Kälte. Damit

Digitized by Google

ist ein neuer Beweis für die nahen Beziehungen der Terpenharze zu den Terpenen geliefert, denn eine Ketonsäure gleicher Zusammensetzung erhielt auch Bayer[1]) bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat, die er α-Pinonsäure nennt und ihr folgende Konstitutionsformel zuschreibt:



Zum Schlusse seiner Abhandlung zieht Mach noch einen Vergleich zwischen seiner Abietinsäure und Vesterbergs Pimarsäure und ist danach der Überzeugung, dass beide Säuren infolge ihrer verschiedenen elementaren Zusammensetzung und Eigenschaften weder identisch noch isomer miteinander sind. Eine ganz merkwürdige und überraschende Entdeckung machte er noch bei dieser Gelegenheit, indem er sich selbst zum Vergleich Pimarsäure aus Galipot oder französischen Kolophonium darstellen wollte; er erhielt nämlich aus den ihm zugänglichen Handelssorten französcher Provenienz entweder gar kein krystallinisches Produkt oder nur Abietinsäure vom Schmelzpunkt 153°—154°; — vielleicht

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 29 (1896) S. 13.

Digitized by Google

ist dies ein Gegenstück zu Valentes „Acido silvico aus Colophonium di Bordeaux". —

Hier anschliessend mögen noch die Veröffentlichungen Rimbachs[1]) Erwähnung finden, der aus einem amerikanischen Kolophonium neben Abietinsäure reichlich rechtsdrehende Dextropimarsäure von der Formel $C_{20} H_{30} O_2$ und andererseits, ebenso wie schon vorher Mach, aus einem sicher französischen Harzprodukt Abietinsäure erhielt.

Aus allen diesen Vorkommnissen geht deutlich genug hervor, wieviel Wert man auf die Herkunft des zu untersuchenden Produktes legen muss, und wie sehr ratsam es ist, immer nur das Harz einer einzigen bestimmten Abietineenart der Untersuchung zu Grunde zu legen, das womöglich direkt dem Baume entnommen ist und keine nachherige Behandlung erfahren hat.

Ich habe so im Vorstehenden einen kurzen Überblick über die allgemeine, sehr umfangreiche Litteratur der Koniferenharzchemie gegeben und komme jetzt noch auf die speziellen bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen über die beiden Harzsäfte von Larix decidua und Abies pectinata zu sprechen. Säure- und Verseifungszahlen, die man in neuerer Zeit von Harzen bestimmt, finden später im chemischen Teil der Arbeit gebührende Berücksichtigung.

I. Lärchen-Terpentin.

Der Name Lärche ist aus dem lateinischen Larix, womit Plinius diese Art der Nadelhölzer bezeichnete, hervorgegangen, und soll das Wort Larix wegen des mit dem Fette vergleichbaren Terpentins von lardum oder laridum, auf Deutsch Speck, abgeleitet und nach

[1]) Berichte der pharm. Ges. (1896) S. 61

Digitized by Google

Dioscorides der gallische Name des Lärchenharzes sein. Namentlich der Lärchenterpentin ist, wie es scheint, frühzeitig im Altertum bekannt gewesen. Schon der berühmte, zu Cäsars Zeiten lebende römische Architekt Marcus Vitruvius Pollio gedenkt in seinem, 13 v. Chr. verfassten Werke „de architectura (II, 9)" des Lärchenholzes und preist ihr honiggelbes, heilkräftiges Harz. Dioscorides kannte letzeres aus den Gebirgswäldern Galliens, auch Plinius und Galenus erwähnen ebenfalls den Lärchenterpentin, sie beschrieben eine rohe Behandlung des Terpentins; Marcus Graecus im 8. Jahrhundert jedoch schon bestimmter die eigentliche Destillation des Terpentinöles — aqua ardens —, wie es auch noch später bei Libavius im Jahre 1595 hiess.[1]) Über die Gewinnung des Lärchenterpentins aus tiefen Bohrlöchern in Larix europaea berichten uns bereits 1553 Belon und 1570 Matthiolus,[2]) letzterer speziell von der bei Trient in Südtirol. die übrigens mit den späteren Berichten H. v. Mohls[3]) in der Hauptsache übereinstimmt. Valerius Cordus[4]) bemerkte dann sehr richtig die Bitterkeit der „Terebinthina laricina", wie auch ihre Unfähigkeit, sich zu verdicken; letztere Angabe findet sich ebenso schon bei Plinius.[5]) Die Bezeichnung venetianischer Terpentin (Terebinthina veneta) rührt jedenfalls von Johann Winter aus Andernach (1487—1574) her.[6]) Sie bezieht sich auf die Stadt Venedig, die ursprünglich der Stapelplatz des Lärchen-

[1]) Flückiger, Pharm. d. Pflanzenr. (1867) S. 77.

[2]) Commentarii in VI libros Dioscoridis. Venetiis 1570, 96.

[3]) Bot. Zeitung XVII (1859) S. 329—377.

[4]) Historiae de plantis, lib. III, Cap. 23, fol. 186.

[5]) XVI, 19, 1.

[6]) Joannis Guintherii medici, De medicina veteri et nova — — — II, 183 Basileae 1571.

Digitized by Google

terpentins war, von wo aus letzterer in den Handel gebracht wurde. Zu dieser Zeit existierten die Handels- und Verkehrsstrassen über die Alpen noch nicht, infolgedessen kam der in Südtirol vorzugsweise gesammelte Lärchenterpentin über Venedig auf dem Wasserwege zu uns. In Venedig selbst ist natürlich nie solcher gesammelt worden, da dort bekanntermassen Larix überhaupt nicht wächst noch wuchs. In der „Reformierten Deutschen Apoteck durch Gualtherum H. Ryff“ [1]) wird hervorgehoben, dass die Apotheker jetzt statt des Terpentins den Harzsaft der Lärche führten, und noch Wirsung[2]) klagte deshalb die „unerfahrenen“ Apotheker des Betrugs an. Duhamel[3]) giebt dann einen Bericht über die Gewinnung des Lärchenharzes in den Oberalpen von Briançon und Piemont, und mehr als 100 Jahre später ist v. Mohl[4]) selbst Augenzeuge der Ausbeutung in Südtirol gewesen und hat seine diesbezüglichen Beobachtungen veröffentlicht.

Mit der eigentlichen chemischen Untersuchung des Lärchenterpentins beschäftigte sich zuerst Unverdorben[5]), und lässt sich dieser darüber wie folgt aus:

„Die Pinusarten geben harzige Ausflüsse, — Terpentine —, die verschiedenartige Harze enthalten. Der venetianische Terpentin von Pinus Larix ist so zum Beispiel zusammengesetzt aus 1) einer grossen Menge eines leichtflüchtigen nach Terpentin riechenden Öles. — 2) einem schwerflüchtigen Öle, das sehr hartnäckig an die Harze gebunden ist, eine sehr grosse Menge Wasser gebraucht, um überzudestillieren und doch nicht

[1]) II, Fol. 15, Argentorati 1573.
[2]) Artzneybuch, Frankfurt 1619.
[3]) Wiggers, Handbuch der Pharmakog. (1864) S. 200.
[4]) Bot. Ztg. XVII (1859) S. 329.
[5]) Pogg. Annal. XI (1827) I, S. 27.

Digitized by Google

gänzlich entfernt werden kann durch Destillation. Es riecht schwächer als das erstere und verharzt schon in der Vorlage, wenn diese während des Destillierens heiss geworden ist. Es ist farblos und leichter als Wasser. — 3) einer grossen Menge Kolophons oder Pininsäure. (Den Namen Pininsäure giebt Unverdorben diesem reinen harzigen Hauptbestandteil des Kolophons und unterscheidet ihn so als Säure von anderen indifferenten Harzen.) — 4) einem indifferenten Harze, das sich in Alkohol, Äther, Ölen, selbst in Steinöl in jedem Verhältnis löst, sich durchaus nicht mit Kali oder mit anderen Metalloxyden verbinden lässt und glänzender ist als Kolophonium. Es beträgt ungefähr $^1/_8$ der Pininsäure. — 5) einer geringen Menge Bernsteinsäure. (Diese erhielten auch Lecanu und Serbat [1]) bei der trockenen Destillation des Terpentins.) — 6) einer geringen Menge eines bitteren Extraktivstoffes, der mit essigsaurem Blei Niederschläge giebt, durch Stehen an der Luft oder durch gelinde Erhitzung für sich, in einen braunen, in Kali löslichen und in Wasser unlöslichen Körper übergeht. — 7) einer Spur eines in Steinöl unlöslichen Harzes.“ —

Unverdorben destillierte zunächst das leichtflüchtige Öl, dann das schwerflüchtige Öl so weit als möglich über, welch' letzteres schon in der Vorlage leicht verharzte. Aus der wässrigen Flüssigkeit in der Retorte erhielt er durch Verdunsten des Wassers und Sublimation bei gelinder Temperatur Bernsteinsäure neben bitterem zurückbleibenden Extraktivstoff.

Die Harze in der Retorte enthielten noch schwerflüchtiges und deshalb schwer abzutrennendes Öl und waren etwas zähe. Er trennte diese in alkoho-

[1]) Journ. de pharm. Nov. 1822 p. 451.

Digitized by Google

lischer Lösung durch Behandeln mit essigsaurem Kupferoxyd und erhielt so das Harz, das er Pininsäure nennt und welches den harzsäureartigen Charakter trägt, sowie ein gegen Kali resistentes Harz, welches sich allerdings in Kolophonkalilösung mit löst und durch Wasser nur teilweise abgeschieden wird, für sich allein aber gegen Kali indifferent ist. Ein krystallisierendes Produkt — seine Sylvinsäure — hat Unverdorben, wie aus seinen Angaben ersichtlich, aus dem Lärchenterpentin nicht isoliert.

Maly[1]) zog ausser dem amerikanischen Kolophonium für seine Untersuchungen zum Vergleich noch Harze einheimischer Abietineenarten heran, so das selbstausgeflossene und am Stamm eingetrocknete Harz der Rottanne (Pinus Abies L.) und der Lärche (Pinus Larix L.).

Die erhärteten, undurchsichtigen und griesigen Harzstücke von aromatischen Geruch kochte Maly mit Wasser, bis der Geruch verschwand. Das vom ätherischen Öl befreite Harz löste er dann in heissem Alkohol und fällte mit Wasser aus. Nach vierzehn Tagen war das Harz eine krümelige Masse geworden, aus der das Bindemittel durch kalten verdünnten Alkohol ausgezogen wurde. Die aus den krystallinischen Rückständen der Harze von Pinus Abies und Pinus Larix dargestellten Silbersalze hatten — wie Maly schreibt — alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers. Zum Schlusse bemerkt er noch: „Ich hätte ausserdem das Harz von der Weisstanne und der Föhre untersuchen können, hätte nicht schon das äussere Aussehen Garantie genug gegeben, dass man es hier mit einer den beiden ersteren ganz gleichen Harzausschwitzung zu thun hat.“ Maly hat also demnach einen krystallinischen Körper aus dem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. (1864) Bd. CXXIX S. 94—104.

Digitized by Google

Lärchenharz isolieren können, er untersuchte aber nicht den frisch ausgeflossenen und unveränderten Terpentin, sondern den am Stamme resp. an den Wundrändern bei Licht- und Luftzutritt eingetrockneten Harzsaft, welchen man jetzt besser als Überwallungsharz nach Wiesners Vorschlag[1]) bezeichnet. Aus diesem sind auch neuerdings, wie alsbald gezeigt werden soll, krystallinische Substanzen in reichlicher Menge gewonnen worden. Ducommun[2]), welcher sich der Untersuchung der krystallisierenden Säure einzelner bestimmter Spezies widmete, zog dabei auch den Terpentin der Lärche heran. „Aber alle Versuche — so schreibt Ducommun — zum Zwecke der Gewinnung krystallinischer Substanz aus dem selbstbereiteten Kolophonium des Harzbalsams von Larix europaea waren vergeblich. Es existiert wohl eine Aufzeichnung Cailliots[3]), nach welcher dieser einen krystallisierenden Körper, das Laricin, daraus erhalten hat, aber alle Chemiker, wie zum Beispiel Flückiger, welche sich mit dem Lärchenterpentin beschäftigten, stimmen in der Erklärung überein, dass der venetianische Terpentin keine krystallinische Säure enthält. Die Behandlung mit einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, das ich als gutes Krystallisationsmittel für Harzsäuren erkannt habe, ergab bei den Versuchen mit diesem Harzsaft auch nicht die Spur von Krystallen."

Ducommun ist es so ergangen wie Unverdorben, er verwendete wie jener wohl den unveränderten Lärchenterpentin, aber ein krystallinisches Produkt erhielt er daraus nicht. Flückiger[4]) schreibt: „Es ist auffallend,

[1]) Monatshefte für Chemie 12 (1891) S. 441.
[2]) Thèse, Bern 1885.
[3]) Dissertation, Strasbourg 1830.
[4]) Pharm. d. Pflanzenr. (1867) S. 72.

Digitized by Google

dass der Lärchenterpentin nicht die Neigung hat, durch Auskrystallisieren wie Terebinthina communis krümelig zu werden."

Zu ganz abweichenden Resultaten wie bisher gelangten in neuester Zeit Bamberger[1]), sowie Bamberger und Landsiedl[2]), indem sie die Überwallungsharze der Schwarzföhre (Pinus Laricio Poir.), der Fichte (Picea vulg. Lk.) und der Lärche (Larix decid. Mill.) untersuchten.

Als „Überwallungsharz" bezeichnet man jetzt nach Wiesner sehr passend jene Harzausscheidungen, die nach Verletzung der Rinde ausfliessen und am Stamme, besonders an den Wundrändern, eintrocknen; es ist also der frisch ausgeflossene und an der Luft durch Verdunsten und Verharzen des ätherischen Öles erhärtete Harzbalsam.

Bamberger fiel es bei seinen Versuchen zunächst auf, dass die Überwallungsharze einen auffallend hohen Methoxylgehalt besassen, während doch viele andere Koniferenharze[3]), wie Kolophonium, das Scharrharz, Tereb. venet., die Harze von Pinus Taeda und Pinus halepensis etc kein Methoxyl enthalten.

Bamberger und Landsiedl behandelten die Harzstücke erst in alkoholischer Lösung mit heissem Wasserdampf und konnten im wässrigen Auszug aller drei Harze Vanillin, ausserdem in diesem oder jenem noch Ferula-, Kaffee- oder Paracumarsäure nachweisen. Den zurückbleibenden eigentlichen Harzkörper trennten sie durch Lösen in Äther in einen ca 80 % ausmachen-

[1]) Monatshefte für Chemie 12 (1891) S. 441 und 15 (1894) S. 505.

[2]) Ebenda 18 (1897) S. 481 und 1899 Sitzungsberichte vom 22. Juni und 13. Juli.

[3]) Gregor und Bamberger, Österr. chemische Zeitung (1898) Nr. 8 und 9.

Digitized by Google

den ätherlöslichen (α-Harz) und einen ca. 20 % ausmachenden ätherunlöslichen Anteil (β-Harz). Aus dem α-Harz der Schwarzföhre und Fichte liess sich durch Behandeln mit Kali und Abscheiden mittels einer Mineralsäure ein beiden gemeinsamer krystallinischer, alkohol- oder phenolartiger Körper isolieren, das Pinoresinol, welchem infolge seines chemischen Verhaltens beim Methylieren, Acetylieren u. s. f. die Formel $C_{19}\,H_{20}\,O_6$ resp. $C_{17}\,H_{12}\,O_2\,(OH)_2\,(OCH_3)_2$ zukommt. Diese Autoren bedienen sich überhaupt beim Benennen ihrer isolirten Substanzen der Terminologie Tschirchs. Konzentr. HNO_3 führte das Pinoresinol in Dinitrogujacol $C_6\,H_2\,(OH)\,(OCH_3)\,(NO_2)_2$ über, einen Körper, den Herzig durch Behandeln von Gujaconsäure mit salpetriger Säure erhielt, und die Einwirkung von Brom ergab ein Dibrompinoresinoldibromid $C_{19}\,H_{18}\,C_6\,Br_4$.

Im α-Harz der Fichte fand sich dann noch ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester und Paracumarsäurepinoresinolester, im β-Harz dagegen ein Pinoresinotannol der Formel $C_{30}\,H_{30}\,O_6\,(OCH_3)_2$, das jedenfalls frei im Überwallungsharz vorkommt.

Speziell das Überwallungsharz der Lärche beschreibt Dr. Krasser[1]) als gelbbraune, mehr oder minder spröde, rundliche bis plattenförmige Harzstücke von terpentinartigem Geruch. Aus diesem stellten Bamberger und Landsiedl bei gleicher Behandlung ebenfalls einen krystallinischen Körper — das Lariciresinol — von der Zusammensetzung $C_{17}\,H_{12}\,(OCH_3)_2\,(OH)_4$ dar, von dessen vier Hydroxylgruppen zwei phenolischen und zwei alkoholischen Charakter tragen dürften. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium erhielten sie ein Triacetylprodukt $C_{17}\,H_{12}\,(OCH_3)_2$

[1]) Briefliche Mittheilung desselben an Bamberger.

Digitized by Google

$(OCH_3\,CO)_3\,OH$ und durch Kochen des Laricinesinols mit Acetylchlorid ein Tetraacetylderivat $C_{17}\,H_{12}\,(OCH_3)_2\,(OCH_3\,CO)_4$; ferner studierten sie den Dimethyläther $C_{17}\,H_{12}\,(OCH_3)_4\,(OH)_2$ und den Diaethyläther $C_{17}\,H_{12}\,(OCH_3)_2\,(OC_2\,H_5)_2\,(OH)_2$ des Resinols. Letzteres vom Schmelzpunkt 169° ging bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine isomere bei 95° schmelzende Modifikation über.

Betrachten wir die abweichenden Untersuchungsergebnisse von Bamberger und Landsiedl und wollen uns diese von den früheren erklären, so kommen wir zu keinem anderen Urteil, als dass das Eintrocknen des Naturharzes am Stamme infolge Einwirkung von Licht und Luft mit der Zeit nicht nur äusserliche Veränderungen desselben selbst, sondern auch weitgehende innere Veränderungen in der Konstitution und im chemischen Verhalten der einzelnen in ihm enthaltenen Harzsubstanzen hervorruft.

II. Strassburger Terpentin.

Der Strassburger oder Weisstannen-Terpentin war im 16. Jahrhundert und ohne Zweifel schon früher weit bekannt und infolge seiner klaren Beschaffenheit und angenehmen Geruchs berühmt. Aber trotz seines Rufes hat er sich wohl wegen der schwierigen und zeitraubenden Einsammlung und daher auch des hohen Preises halber nie zu einem Handelsartikel von Bedeutung aufschwingen können. Es ist so ziemlich in Vergessenheit geraten, da er leicht und ebenso gut durch billigere Terpentinsorten ersetzt werden kann, die ihn allerdings bei weitem nicht im Bezug auf Aroma erreichen. So wird er jetzt etwa nur noch als Merkwürdigkeit oder auf Bestellung hin gesammelt und ist,

Digitized by Google

wie Flückiger[1]) schreibt, höchstens von Apothekern zum Beispiel in Barr oder Mutzig in den Vogesen zuverlässig echt zu kaufen. Trotz des grossen Verbreitungsgebietes der Weisstanne, — sie findet sich in den Gebirgswäldern des mittleren und südlichen Europas bis ostwärts zum Kaukasus, westlich bis zu den Vogesen und südlich bis zu den Karpathen, Apenninen und Pyrenäen — ist ihr Harzsaft merkwürdigerweise von jeher fast ausschliesslich nur in den Vogesen gesammelt worden; daher auch der Name vogesischer oder Strassburger Terpentin.

Mit der chemischen Untersuchung dieses Terpentins haben sich bis jetzt eigentlich nur zwei Forscher beschäftigt und zwar Cailliot und Ducommun.

Ersterer[2]) untersuchte die Harzprodukte der Koniferen mit aufwärts gerichteten Zapfen, so die Terpentine von Abies pectinata (Strassburger Terpt.), Abies excelsa (vogesischer Terpt.) und Abies balsamea (kanadischer Terpt.).

In seinen einleitenden Betrachtungen macht der Verfasser darauf aufmerksam, die Hauptbestandteile dieser Harze in zwei Gruppen einzuteilen:

1. in saure Harze, deren Acidität sich durch die Einwirkung auf Lackmus, die kohlensauren Alkalien u. s. w. zu erkennen giebt (jetzt Resinolsäuren genannt);

2. in neutrale Harze, die keine Wirkung auf Lackmus ausüben, in Alkalien unauflöslich sind u. s. w. Von diesen sind die einen in Alkohol löslich, die anderen nicht, letztere bezeichnet er als Unterharze (jetzt Resene genannt).

---

[1]) Pharm. d. Pflanzenr. (1883) S. 71.

[2]) Essai chimique sur la térébenthine des sapins à cône redressé. — Dissertat. Strasbourg 1830, 86 S. — Auszug im Journ. de Pharm. XVI (1830) S. 436—441, deutsch in Trommsdorffs Neu. Journ. f. Pharm. 23 (2) 1831, S. 168—176.

Digitized by Google

Bei der Analyse unterwarf Cailliot den Strassburger Terpentin zuerst einer Destillation mit Wasser, um das ätherische Öl abzuscheiden; im Rückstande blieb der gekochte Terpentin. Das mit dem Terpentin gekochte und vom Öl abgetrennte Wasser, das einen bitterlichen Geschmack angenommen hatte und Lackmustinktur schwach rötete, neutralisierte er mit NH_3 und erhielt ein krystallisierendes Salz, das in wässriger Lösung mit Baryt-, Kalk- und Eisenoxydsalzlösungen Niederschläge hervorrief und auf Bernsteinsäure schliessen liess.

Den Terpentinrückstand trennte er durch Lösen in Alkohol, wobei das indifferente „Resinule" oder Unterharz ungelöst bliebt. Von dem alkohollöslichen Harzanteil wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von Kalikarbonat gekocht, wobei sich eine seifenartige Masse bildete. Diese, von der Mutterlauge getrennt und in viel Wasser verteilt, liess beim Stehen eine krystallinische Substanz abscheiden, die Cailliot Abietin (abiétine) nannte, und die er in allen drei Terpentinsorten fand. Er beschreibt von diesem Körper nur verschiedene Eigenschaften, giebt aber keine Analyse an. Aus dem alkohollöslichen Anteil des gekochten Terpentins isolierte er ausserdem noch eine mit säureartigen Eigenschaften ausgestattete amorphe Substanz, die die Hauptmenge der Bestandteile ausmacht, und von ihm Abietinsäure (acide abiétique) genannt wird. Mit dieser stellte er einige Salze dar, und beschreibt deren Bildungsweise und Eigenschaften. Die ätherischen Öle von Abies pectin. und Abies excelsa findet er von angenehmen Geruch und erhitzenden Geschmack, aber ohne Schärfe; er bestimmt auch ihr spezifisches Gewicht.

Das alkoholunlösliche neutrale oder Unter-Harz

Digitized by Google

(Resinoid oder resinule) charakterisiert er als weisses, sich rauh und trocken anfühlendes Pulver ohne krystallinische Form und ohne Wirkung auf Lackmus. Es ist geschmacklos, nicht phosphorescierend beim Reiben, unlöslich in Alkohol, Bergöl, alkalischen Laugen u. s. f.

Am Ende seiner Untersuchungen giebt Cailliot die prozentische Zusammensetzung wie folgt an:

	1. Strassb. Terpt. v. Ab. pectinata	2. Voges. Terpt. v. Ab. excelsa	
1. Wässrig. Extrakt, Bernsteins. enth. . =	0,85	1,22	%
2. saures Harz . . =	46,39	45,37	%
3. Resinoid . . . =	6,20	7,44	%
4. Abietin . . . . =	10,85	11,47	%
5. flüchtiges Öl . . =	33,50	32,00	%
6. Verlust, wahrsch. an flücht. Öl . . =	2,21	2,50	%
	100,00	100,00	

Beim Vergleich dieser Resultate kann man ohne Zwang feststellen, dass beide Terpentinsorten sich bei der chemischen Untersuchung gleich verhalten und kaum nennenswerte Unterschiede in ihrer Zusammensetzung zeigen, infolge dessen das Vermischen beider Sorten, was wohl oft beim Einsammeln geschehen mag, keinen nachteiligen Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse hat.

Berzelius ist in seinem Lehrbuche der Ansicht, dass die Abietinsäure von Cailliot eine Gemenge der Unverdorben'schen Sylvin- und Pininsäure ist, worin er nicht ganz unrecht haben mag; denn dass der von Cailliot isolierte und mit Abietinsäure benannte Körper mit derjenigen von heutzutage nicht identisch ist, leuchtet ohne weiteres ein.

Digitized by Google

Flückiger,[1]) der eigens für sich gesammelte Proben prüfte, giebt an, dass der Harzsaft der Weisstanne mit dem kanadischen Balsam bis auf die Löslichkeit übereinstimmt, indem ersterer zum Unterschied von letzterem in jedem Verhältnis mit Eisessig, absolut. Alkohol und Aceton vollkommen klar mischbar ist.

Wie schon erwähnt, zog Ducommun[2]) bei seiner Arbeit über die krystallisierenden Säuren der Abietineen auch den Harzsaft der Weisstanne heran. Er schreibt darüber: „Die Weisstanne (sapin blanc), Abies pectinata, in der Schweiz ziemlich verbreitet, liefert oder vielmehr lieferte den Strassburger Terpentin, welcher in sehr geringer Menge aus kleinen auf der Oberfläche der Rinde von Stamm und grösseren Ästen befindlichen Blasen ausfliesst. Cailliot erhielt, sich der Methode bezüglich der Bildung von Harzseife bedienend, aus dem Kolophon dieser Abietinee einen krystallinischen Körper, welchen er Abietin nannte. Er giebt eine Analyse der Substanz nicht an, sagt aber, dass die Krystalle an der Sonne schmelzen. Indem ich das selbst bereitete Kolophonium von Abies pectinata einer Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig unterwarf, erhielt ich ebenfalls eine krystallinische Masse. Doch fanden sich die Krystalle in so kleiner Menge vor, dass damit eine Elementaranalyse nicht ausgeführt werden konnte. Ich stellte auf diese Weise wenigstens fest, dass das Harz der Weisstanne eine krystallisierende Säure enthält, und würde sie auch analysiert haben, hätte ich über eine genügende Quantität verfügt.

Die Schwierigkeit hierbei besteht aber darin, sich solchen Terpentin von absolut sicherer Herkunft zu verschaffen.“ —

[1]) Pharmakog. d. Pflanzenr. (1883) S. 69.

[2]) Thèse, Bern 1885.

Digitized by Google

Überblickt man die bisherige Litteratur des venetianischen und des Strassburger Terpentins, so fällt sofort das jegliche Fehlen einer Elementaranalyse auf.

Zweck meiner Arbeit ist es nun gewesen, die einzelnen Bestandteile beider Balsame zunächst nach einer einheitlichen und den Fortschritten der neueren Harzchemie entsprechenden Methode — die Erfolg versprach — zu isolieren und dieselben dann so weit als möglich zu analysieren.

Bei der Charakterisierung und Einteilung der Koniferenharze unterscheidet Prof. Tschirch nach den bisher gemachten Erfahrungen drei Hauptgruppen und zwar:

I. Koniferenharze, die als erhärtete Ausflüsse der im unverletzten Baum enthaltenen Balsame zu betrachten sind, die also bei einer Verletzung oder spontan direkt ausfliessen und an der kleinen Wunde erstarren (Sandarac) oder als Balsamtropfen von der Rinde abgelöst werden (Strassburger Terpentin). Diese Harze bezeichnet Tschirch auch als „physiologische", da sie das im normalen Lebensprozesse der Pflanze gebildete Sekret darstellen.

II. Koniferenharze, die infolge tiefgreifender Verletzungen entstehen und die den „Harzfluss" bilden. Tschirch nennt diese auch „pathologische", weil erst ein Eingriff in den normalen Lebensprozess zu ihrer Bildung nötig ist. Diese zweite Gruppe zerfällt in zwei Unterabteilungen und zwar in

a) Balsame, die nach dem Ausfliessen einfach direkt in Gefässen gesammelt werden und ohne weitere Behandlung in den Handel kommen (Lärchen-Terpentin) oder die nach Verdunstung des ätherischen Öles an den

Digitized by Google

Wundrändern erhärten (Überwallungsharze) und so vom Baum abgelöst werden.

b) Harze, die durch einen chemischen Prozess — Destillation, Schwelen, Schmelzen — aus den natürlichen pathologischen Harzsäften dargestellt werden (Kolophonium, Tereb. cocta).

III. Koniferenharze, die nur noch „fossil“ auftreten und gegraben werden (Bernstein).

Hiernach gehören also: der Lärchenterpentin als pathologisches Harz zur II. Gruppe, 1. Abtheilung, und der Strassburger Terpentin als physiologisches Harz zur I. Gruppe.

Digitized by Google

II. Teil.

Venetianischer oder Lärchen-Terpentin.

A. Rohmaterial.

Terebinthina veneta s. laricina,[1]) venetianischer oder Lärchenterpentin, Lerget in Südtirol, Lörtsch in der deutschen Schweiz, französisch Térébenthine de Briançon ou de Venise ou de mélèze, englisch Turpentine of Venice und italienisch Trementina di Larice ist der Harzsaft der gemeinen oder europäischen Lärche = Larix decidua Mill., (Larix europaea DC., Larix excelsa Lk., Pinus Larix L. oder Abies Larix Lam.) zur Familie der Abietineen und Klasse der Koniferen gehörig. Die Lärche tritt überall in den Gebirgswäldern von Mitteleuropa auf, namentlich findet sie sich aber in Form geschlossener Bestände in den Alpen, Karpathen, Sudeten und der Dauphiné bis zur Höhe von 2000—2500 Meter in den Bergregionen emporsteigend.[2]) Der Lärchenterpentin wird von jeher besonders in Südtirol in den Gegenden von Meran, Bozen, Mals und Trient gesammelt, ebenso, aber in unerheblicher Menge, bei Briançon (Dauphiné) und in Piemont (Waldenser Thäler), noch weniger im Wallis.

Die Gewinnung geschah nach H. v. Mohl,[3]) — der Augenzeuge davon war — in der Weise, dass man

[1]) Flückiger, Pharm. d. Pflanzenr. (1883) S. 68.
[2]) Grisebach, Vegetat. der Erde I (1872) S. 92, 137.
[3]) Bot. Ztg. XVII (1859) S. 329—377.

Digitized by Google

im Frühjahr in gewisser Entfernung vom Erdboden die Stämme bis zum Zentrum anbohrt, das Bohrloch mit einem Holzzapfen verstopft und erst im Herbst wieder öffnet. Der sich im Laufe des Sommers allmählich ansammelnde und das Bohrloch ausfüllende Balsam wird dann im Herbst mittels eiserner Löffel oder durch Ausfliessenlassen in besonderen Rinnen abgezapft, das Loch hierauf von neuem verschlossen und diese einfache Prozedur zur weiteren Ausbeutung im nächsten und den folgenden Jahren wiederholt. Ein auf diese Weise behandelter Baum liefert allerdings jährlich nur wenige 100 g Terpentin, dies aber viele Jahre hindurch, ohne dabei nennenswerten Schaden zu nehmen. Vermittels mehrfacher und stärkerer Anbohrung kann natürlich ein ausgiebigerer Harzfluss erzielt werden, aber nur auf Kosten der Gesundheit des Baumes und der Güte des Holzes. v. Mohl hat ferner gezeigt, dass der Terpentin hauptsächlich im Kernholz der Lärche in reichlicher Menge enthalten ist, obwohl Harz und ätherisches Öl sich auch im äusseren Teile des Holzes — dem jüngeren Splint — bilden, aber nach dem Inneren ergiessen; in der Rinde finden sich nur wenige Balsamgänge.

Früher bediente man sich einer anderen weniger schonenden Methode, welche lange vor Mohl schon Duhamel in den Oberalpen von Briançon und Piemont beobachtet hat. Hier, zum Beispiel im Thale von St. Martin, wurden an verschiedenen Stellen dem Baume mehrere abwärts gerichtete Bohrlöcher beigebracht, woraus während der Sommerszeit der Harzsaft durch ausgehöhlte Holzpfropfen in untergestellte Gefässe floss. Selbst wannenartige Einschnitte wurden früher dort und wohl auch in Tirol in den Stamm geschlagen und aus diesen der sich ansammelnde Terpentin geschöpft.

Diese Gewinnungsweisen dürften nach und nach

Digitized by Google

verschwunden sein und einer rationelleren Platz gemacht haben, nachdem man erkannt hat, dass bei jener Behandlung zu Anfang wohl ein grösserer Harzfluss stattfindet, dieser aber bereits nach wenigen Jahren nachlässt oder ganz aufhört, und dies alles ausserdem den Bäumen ziemlichen Schaden macht, indem das Holz unbrauchbar wird.

Dass die von v. Mohl im Jahre 1859 beschriebene Methode zur Zeit noch in Anwendung ist, geht zunächst aus einer schriftlichen Mitteilung vom 5. Dezember 1899 hervor, welche mir der Besitzer der „Farmacia Crescini" in Pergine (Südtirol) machte. Diese lautet aus dem Italienischen ins Deutsche übersetzt: „Ich habe heute per Post einen Topf echten Terpentin vom Lärchenbaum — im Handel als venetianischer Terpentin bekannt — abgeschickt. Man gewinnt ihn, indem man im Frühling tiefe Löcher am Grunde des Stammes älterer Bäume von Pinus Larix bohrt. Dort sammelt sich der Terpentin und wird so öfters herausgenommen." — Etwas später, im Frühjahr dieses Jahres langten dann noch durch Vermittlung des Herrn Prof. v. Vogl in Wien drei ausführliche Berichte über die Gewinnung des Lärchenterpentin an Prof. Tschirch, die folgendermassen lauten:

1. Bericht aus Lienz über den in Tirol üblichen Vorgang bei der Gewinnung des venetianischen Terpentins.

Die Lärchenstämme werden im Frühjahre mit einem ca 3 cm starken Bohrer unten am Stocke bis zur Stammesmitte mehr in horizontaler Richtung oder mit einem Gefälle nach aussen angebohrt; auf ebener Fläche genau an jener Seite, wo der Stamm die meiste Beastung hat, auf Berglehnen meist an der unteren (Thal-)

Digitized by Google

Seite. Das Loch muss gut verstopft werden und füllt sich bis zum Herbste mit Terpentin, welcher alsdann mit einem eigens konstruierten Eisen herausgenommen wird.

Hier und da hat man früher das Loch mit dem Spunde nicht verstopft, dafür jedoch die Bohrung gegen das Innere des Stammes zu abwärts gerichtet angebracht. Der Terpentin rinnt in diesem Falle heraus, und obgleich zum Auffangen desselben verschiedene Mittel bereit waren, geht doch viel in Verlust. In der Regel genügt die Bohrung eines einzigen Loches.

An Sonnseiten, in lichten Beständen und solchen von besserer Bodengüte ergiebt sich grössere Ausbeute. Es scheint Thatsache zu sein, dass die Lärchen im Süden des Landes mehr Terpentin liefern.

Ein Arbeiter besorgt täglich durchschnittlich je nach den massgebenden Verhältnissen das Anbohren von 50—100 Stämmen; hingegen kann der Terpentinsammler aus mehr als 200 Stämmen in einem Tage den Terpentin ausbringen.

Im grossen Durchschnitt genommen, dürfte pro Jahr aus einem Stamm auf ein Erträgnis von beiläufig zwei Deciliter Terpentin gerechnet werden, wobei eine weit über zwanzigjährige Nutzung unterstellt ist.

Mitunter zeigt sich in den ausgebeuteten Stämmen Kernfäule, namentlich dann, wenn durch das Bohrloch Wasser eindringen konnte.

Die Terpentingewinnung erstreckt sich auf einen grossen Teil von Tirol, aber in sehr zerstreutem Umfange, denn die Ausbeute beschränkt sich in einigen Landesteilen lediglich auf geringfügige Quantitäten.

Im nördlichen Gebiet findet sich dieser Erwerb hauptsächlich im Wippthale und seinen Nebenthälern (Forstbezirk Steinach), in der Mitte des Landes vor-

Digitized by Google

wiegend im Iselthale und dessen Verzweigungen (Forstbezirk Windisch-Matrei und Lienz), sodann am meisten in den Waldungen des politischen Bezirkes Brixen, weniger im Schnalserthale (Forstbezirk Schlanders im Vintschgau). In den südlichen Gegenden begegnet man der Terpentingewinnung fast überall in grösserer oder geringerer Intensität.

2. Bericht über die Terpentingewinnung in Italienisch-Tirol.

Die Terpentingewinnung von reifen Lärchenstämmen, welche in Brusthöhe gemessen, mindestens einen Durchmesser von 32 cm haben müssen, geschieht wie folgt:

Die ausgewählten Stämme werden zeitig im Frühjahre am Stocke und zwar so nahe am Boden als möglich und immer an der thalabwärts gerichteten Seite, thunlichst an einer Einbuchtungsstelle, mittels eines Bohrers von 2,5 bis 4 cm Durchmesser schräge abwärts bis in das Zentrum des Stammes und gerne auch darüber hinaus, angebohrt.

Das von den Bohrspänen sorgfältig gereinigte Bohrloch wird hierauf mit einem aus gut ausgetrockneten Lärchenholze, wozu mit Vorliebe passende Äste genommen werden, hergestellten, 7—10 cm aus dem Bohrloche herausstehenden Zapfen möglichst luftdicht verschlossen.

In den Monaten Juli bis Ende August wird nach Herausziehen des Zapfens der im Bohrloch angesammelte Terpentin mittelst eines genau in das Bohrloch passenden, beiderseits geschärften Hohleisens, dessen Form den sogenannten „Minenkratzen“ ähnelt, herausgenommen und in tragbaren Blechgefässen gesammelt.

Das entleerte Bohrloch wird sofort mit dem alten, eventuell mit einem neuen Zapfen wieder hermetisch ge-

Digitized by Google

schlossen, und nun hat der angebohrte Baum zwei Jahre Ruhe.

Im dritten Jahre wird in der beschriebenen Art die Entleerung des Bohrloches wieder vorgenommen und in diesen Zeitintervallen so lange fortgesetzt, als dies die Ausbeute an Terpentin lohnt.

Die anfangs aus 2,5 cm in der Lichte gebohrten Löcher werden bei der 2. oder 3. Entleerung vom Terpentin gewöhnlich mit entsprechend dickeren Bohrern um einige Millimeter erweitert, und wird diese Erweiterung allmählich bis zu 4 cm in der Lichte fortgesetzt, um die Produktion an Terpentin zu steigern. Über 4 cm in der Lichte wird das Bohrloch niemals gemacht.

Die Terpentingewinnung in den Waldungen von Wälsch-Tirol hat in den letzten Jahren sehr abgenommen, und wird diese Nebennutzung im Wege der Verpachtung nur mehr in den Forstbezirken Malé und Cavalese betrieben. Die jährliche Ausbeute dort an Terpentin, über welche eine amtliche Kontrolle nicht besteht, kann auf ca. 110 Meterzentner geschätzt werden, wovon ca. 100 Meterzentner auf den Forstbezirk Malé entfallen.

3. Bericht über die Verpachtungs-Bedingungen zum Zwecke der Terpentingewinnung in Süd-Tirol:

(Aus dem Italienischen ins Deutsche übersetzt.)

Die K. K. Bezirkshauptmannschaft in Trient an den Herrn Gemeinderat in Cles (Südtirol), 9. Januar 1900.

Dem Gesuche der Gemeinde Cles entsprechend und im Einverständnis mit der K. K. Forstinspektion wird auf Grund § 22, II des Forstgesetzes vom 24. Dezember

Digitized by Google

1839 die Erlaubnis erteilt, das Terpentinprodukt in den der Gemeinde gehörigen Forsten unter folgenden Bedingungen zu verpachten:

1. Die Verpachtung geschieht auf 6 Jahre.

2. Der Terpentin ist nur von angebohrten oder angeschlagenen Stämmen zu sammeln oder auch von solchen, die zur Versteigerung von den Forstbeamten vorgemerkt sind, mit der Bemerkung, dass nur vollständig reife Bäume, die dazu bestimmt sind, in den nächsten Jahren geschnitten zu werden, zu diesem Zwecke benutzt werden dürfen. Darunter sind diejenigen Bäume zu verstehen, welche in einer Höhe von 1—3 m, vom Boden aus gemessen, mindestens einen Durchmesser von 32 cm besitzen.

3. Von jedem angebohrten Stamm wird der Zapfen nur alle 3 Jahre entfernt und der Terpentin gesammelt, weshalb ein Baum während der Verpachtungsfrist nur zweimal ausgenutzt werden kann. Doch könnte die periodisch-jährliche Ausnutzung eines Drittels der Bäume in besonderen Fällen gestattet sein, und zwar wenn die Gemeinde nachweist, dass sich die Wälder infolge natürlicher Grenzen in drei oder mehrere Bezirke teilen lassen und somit leicht zu überwachen sind.

4. In die betreffenden Bäume wird nur ein Loch gebohrt und dies gegen Ende August mit einem Zapfen luftdicht verschlossen.

5. Der Terpentin darf nur vom 15. Juli bis 31. August eingesammelt werden.

6. Es ist streng verboten, neue Löcher zu bohren oder alte, die nicht den Forststempel tragen, zu öffnen.

7. Mindestens 8 Tage vor der Terpentinlese muss der Pächter die K. K. Forstinspektion und die Gemeindeverwaltung benachrichtigen, damit diese für genügende Überwachung sorgen können.

Digitized by Google

8. Der Pächter ist für alle Schäden verantwortlich, die eventuell während des Einsammelns infolge Nachlässigkeit oder mit Absicht durch ihn selbst resp. seine Arbeiter entstehen.

9. Jeder Arbeiter erhält auf seinen Namen lautend von der K. K. Forstinspektion eine Legitimationskarte, doch werden solche Karten nur zuverlässigen Leuten ausgehändigt, fremde und unbekannte sind ausgeschlossen.

10. Ungehorsame Arbeiter müssen auf Verlangen der Gemeinde oder des Forstpersonals sofort entlassen werden.

11. Wenn der Pächter die Anordnungen nicht genau befolgt, kann die K. K. Bezirkshauptmannschaft ausser der Strafe, welcher er nach den Gesetzen und behördlichen Verordnungen unterliegt, sofort den Kontrakt auflösen, ohne dass der Pächter auf Entschädigung Anspruch erheben kann.

12. Innerhalb 8 Tagen nach der Verpachtung und vor der Schliessung des Kontraktes muss der Pächter bei der K. K. Bezirkshauptmannschaft eine bestimmte Summe als Kaution hinterlegen, die ihm 4 Wochen nach Ablauf des Kontraktes zurückerstattet wird. Falls während der sechsjährigen Zeitperiode dieser Betrag teilweise oder ganz für Bussen oder andere Zwecke verbraucht wird, hat der Pächter die Summe wieder zu ergänzen, sonst gilt der Kontrakt für gelöst.

13. Der Pächter darf ohne Erlaubnis der Gemeindeverwaltung und der Bezirkshauptmannschaft das Recht des Terpentinsammelns nicht weiter vergeben.

14. Das Versteigerungs- resp. Verpachtungsprotokoll gilt gleichzeitig als bindender Kontrakt für die Bieter, während für die Gemeinde nur die bezirkshauptmannschaftliche Genehmigung nötig ist. Es steht der Gemeinde frei, in den Kontrakt noch besondere, ihre

Digitized by Google

Privatinteressen wahrende Bestimmungen aufzunehmen. So zum Beispiel kann sie Konventionalstrafen auferlegen, den Ort für eventuelle Gerichtsverhandlungen festsetzen, die Höhe der Summe für öffentliche Ausrufe, sowie die Zeit zur Zahlung des Pachtzinses bestimmen, ferner die Herabsetzung der Pachtgebühren oder Entschädigungen festsetzen, falls ein Teil des Waldes während der Kontraktzeit abgeschlagen wird, schliesslich kann sie bestimmen, wer die Stempelgebühren oder andere Versteigerungsspesen zu tragen hat etc. —"

Diese 3 vorstehenden Berichte sind durch ihre ausführliche Schilderung der betreffenden Verhältnisse äusserst interessant und bedürfen der Festlegung um so mehr, als in neuerer Zeit wirklich autentische Berichte in Bezug auf die Gewinnungsweise des Lärchenterpentins in Tirol völlig fehlen.

Der Lärchenterpentin des Handels ist oft der Verfälschung ausgesetzt, und besteht diese im Zusatz von Auflösungen billigerer Koniferenharze in Terpentin- oder Harzöl, auch dürfte hierbei der klare, durchsichtige und flüssigere Anteil von gewöhnlichen Terpentinsorten in Betracht kommen, der sich bei längerem Stehen derselben besonders in der Wärme vom krystallinisch-körnigen Bodensatz trennt und als obere Schicht mit etwas Vorsicht leicht abgegossen werden kann. In der That gewinnt man auf diese letztere Art in Frankreich solche „Pâtes de térébenthine de Venise" und verwendet sie an Stelle des Lärchenterpentins.[1])

Zur Untersuchung gelangten zwei verbürgt echte Handelssorten und ein zu diesem Zwecke speziell in Südtirol gesammelter Lärchenterpentin. Sie verhielten sich alle drei bei der chemischen Verarbeitung gleich, woraus

[1]) Flückiger, Pharm. d. Pflanzenr. (1883) S. 68.

Digitized by Google

hervorging, dass die beiden Handelsprodukte unverfälscht waren. Von letzteren wurden je $2^1/_2$ Ko. von Caesar & Loretz in Halle a./S. und C. Haaf in Bern bezogen, welche Firmen mir teils schriftlich teils mündlich mitteilten, dass ihre als streng zuverlässig erwiesenen Bezugsquellen in diesem Artikel ihren Platz in Tirol (zum Teil Kufstein) hätten. Das dritte Untersuchungsobjekt verschrieb Prof. Tschirch auf Anraten Prof. v. Vogls in Wien, der sich selbst in dankenswerter Weise um die Beschaffung eines reinen Materials bemüht hat, aus der „Farmacia Crescini" in Pergine (Südtirol), von wo ich auch ein Kilo echten, dort frisch gesammelten „Trementine di Larice" erhielt.

Eigenschaften: Die vorliegenden Sorten waren bis auf den Lärchenterpentin aus Pergine, welcher anfangs eine etwas milchige Trübung zeigte, sich aber bei längerem Stehen klärte, ziemlich durchsichtig, klar und bei auffallendem Lichte schwach fluorescierend. Die Farbe schwankte zwischen dunkelgelb bis gelbbraun mit einem Stich ins olivgrünliche, die Konsistenz war bei gewöhnlicher Temperatur dick- bis zähflüssig, der Terpentin floss langsam und fadenziehend vom Spatel.

Er besass einen stark terpentinölartigen, nicht gerade angenehmen Geruch, ein wenig an Muskat erinnernd und balsamisch-aromatischen, etwas bitteren Geschmack ohne besonders hervortretende Schärfe. Als spezifisches Gewicht ergab die Bestimmung 1,1850, Gehalt an Methoxyl konnte mittels des Zeisel'schen Verfahrens nicht nachgewiesen werden, wodurch die Angaben von Gregory und Bamberger[1]) über den Lärchenterpentin Bestätigung finden. An der Luft verdickt sich dieser nur langsam und zeigt dabei nie krystallinisch-körnige Struktur.

[1]) Österr. chem. Zeitung (1898) Nr. 8 u. 9.

Digitized by Google

in dünnen Schichten trocknet er schneller zu einem durchsichtigen, brüchigen Firniss ein. Zum Unterschied von den gewöhnlicheren Terpentinen erhärtet er — mit Magnesia usta und Kalkhydrat vermischt — viel langsamer und wird erst allmählich hart. Nach Flückiger[1]) soll der venetianische Terpentin in der Hälfte seines Gewichts Benzol gelöst, die Polorisationsebene nach rechts drehen. Seine weingeistige Lösung rötet Lackmus schwach, wodurch schon das Vorhandensein von Harzsäuren dokumentiert wird.

Die Löslichkeit des Lärchenterpentins prüfte ich in folgenden Lösungsmitteln und füge meinen Angaben zum Vergleich noch die gefundenen Löslichkeitsverhältnisse zweier anderer Autoren bei:

Löslichkeits-Tabelle.

Lösungsmittel	Weigel	v. Schmidt u. Erban[2])	Eug. Dieterich[3])
Äther	löslich	löslich	fast vollst. löslich
Äthylalkohol	„	„	völlig lösl.
Methylalkohol	„	„	—
Amylalkohol	„	„	—
Chloroform	„	„	völlig lösl.
Aceton	„	„	—
Eisessig	„	„	—
Essigäther	„	—	völlig lösl.
Benzol	„	löslich	„
Toluol	„	—	—
Terpentinöl	„	löslich	völlig lösl.

[1]) Jahresbericht 1869, 37.
[2]) K. Dieterich. Analyse d. Harze.
[3]) Ebenda.

Digitized by Google

Lösungsmittel	Weigel	v. Schmidt u. Erban	Eug. Dieterich
Schwefelkohlenstoff	z. gross. Teil löslich	teilw. lösl.	fast vollst. löslich
Petroläther	fast vollst. löslich	fastganzlösl.	98, 89% — vollst. lösl.
Tetrachlorkohlenstoff	löslich	—	—

Durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade oder bei gelindem Schmelzen über freier Flamme wird der Lärchenterpentin unter Verlust der Hauptmenge seines ätherischen Öles fest und giebt ein glänzendes, sprödes und durchsichtiges Kolophonium von hellbraungelber Farbe und muscheligem Bruch, welches nur noch schwach nach Terpentin riecht.

Über Säure- und Verseifungszahlen.

In neuester Zeit ist zur Prüfung, Analyse und Identifizierung von Harzprodukten ausser Bestimmung des spez. Gewichts, Schmelzproduktes, Asche- und Wassergehalts, der Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln u. s. w. auch die Feststellung von Säure-, Verseifungs- und Ester- resp. Äther- oder Anhydrid-Zahlen vorgeschlagen worden. Die Bestimmung solcher Zahlen mit der sich neuerdings Kremel[1]) v. Schmidt und Erban,[2]) Beckurts und Brüche,[3])

[1]) Pharm. Post (1886) S. 445.
[2]) Monatshefte für Chemie (1886) S. 655.
[3]) Arch. der Pharm. (1892) S. 64.

Digitized by Google

E. und K. Dieterich[4]) beschäftigt haben, hat denn auch zu mancher erfolgreichen Entdeckung geführt. Leider ist aber die Anwendung dieser Methode zu allgemein geworden und hat zu Irrtümern geführt, indem man zum Beispiel Ester- oder Äther-Zahlen von Harzen bestimmt hat, deren Zusammensetzung zum Teil noch unbekannt ist, und die schliesslich solche ihnen zugeschriebene Bestandteile gar nicht enthalten. Dies ist nun gerade bei den Koniferenharzen der Fall, und habe ich deshalb nicht nur von meinen Rohmaterialien, sondern von allen isolierten Substanzen soweit wie möglich Säure- und Verseifungszahlen in verschiedenster Weise bestimmt, nicht etwa um Wertbestimmungen der Rohdroge, die mir ja hinreichend als echt und unverfälscht bekannt war, vorzunehmen, sondern vielmehr um festzustellen, ob die von mir zu untersuchenden Harze wirklich ausser den freien Säuren auch solche in ester- oder ätherartiger Bindung — wie die Litteratur es angiebt — enthalten. Über die diesbezüglichen Ergebnisse an anderer Stelle, hier möchte ich nur zunächst die Methoden zur Bestimmung, die ich anwandte und die in meiner Arbeit immer wiederkehren, anführen.

Wie bekannt giebt die Säurezahl an, wieviel Milligramme KOH die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder Rück-Titration zu binden vermag, während die Verseifungszahl die Anzahl der Milligramme KOH bedeutet, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heissem Wege bindet; die Ester-, Äther- resp. Anhydridzahl ist die Differenz von Säure- und Verseifungszahl, falls die Bestimmungen eine solche aufweisen.

Ich verwendete zu den Titrationen alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und wässrige $\frac{n}{2}$ H_2SO_4, um den Umschlag deut-

[4]) Helfenberger Annalen.

Digitized by Google

licher zu erkennen, als Indicator stets Phenolphthalein. Auf den Zusatz von Petrolbenzin, wie ihn K. Dieterich zur besseren Lösung des Harzes empfiehlt, verzichtete ich, da sich die beiden Terpentine infolge ihres Gehaltes an ätherischem Öl in Alkohol lösten, ebenso wurde der Zusatz von Wasser bei der Titration vermieden, da bekanntlich Wasser die gebildete Harzseife zum Teil zersetzt, und sich dadurch falsche d. h. niedrigere Werte ergeben.

Ich bestimmte die Säurezahl sowohl direkt wie indirekt, die Verseifungszahl auf kaltem und auf heissem Wege nach folgenden Methoden:

Es wurde erhalten:

1. die direkte Säurezahl, indem ich genau 1 g Substanz in 100 ccm Alkohol löste, der Lösung einige Tropfen Phenolphthalein zusetzte und mit $\frac{n}{2}$ KOH bis eben zur Rotfärbung titrierte.

Da 1 ccm. $\frac{n}{2}$ KOH 28 Milligramme KOH enthält, ergab sich durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 die betreffende Zahl.

2. die indirekte Säurezahl, indem ich 1 g Substanz in 75 ccm Alkohol löste, der Lösung 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH, also einen Überschuss, und Phenolphthalein zusetzte und sofort bis eben zur Entfärbung der roten Flüssigkeit mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurücktitrierte. Durch Subtraktion der verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 von den vorher zugesetzten 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH ergab sich die Anzahl der gebundenen ccm $\frac{n}{2}$ KOH. — Die Zahlenwerte, welche ich bei der Ausführung dieser beiden Methoden erhielt, waren von einander kaum verschieden und zeigten keine bemerkenswerten Differenzen. Bestimmte ich aber die indirekte Säurezahl, indem ich die Substanz gleich in dem Gemisch von 75 ccm Alkohol und 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH löste

Digitized by Google

und dann erst zurücktitrierte, so bekam ich schon etwas höher liegende Werte, da durch die längere Einwirkung der Kalilauge schon eine verhältnismässig grössere Menge Kali von der Harzsäure gebunden war.

3. die Verseifungszahl auf kaltem Wege, indem ich genau 6 g Substanz in einer Glasstöpselflasche mit 150 ccm $\frac{n}{2}$ KOH und 150 ccm Alkohol übergoss und das Gemisch unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. Nach 24 Stunden entnahm ich der Flasche zum ersten Male mittels Pipette genau 50 ccm Flüssigkeit, die also 1 g Substanz in 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH und 25 ccm Alkohol gelöst enthielt, verdünnte mit 50 ccm Alkohol, setzte Phenolphthalein zu und titrierte mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 multipliziert, ergab die Verseifungszahl auf kaltem Wege. Nach 2×24 Stunden entnahm ich der Flasche wiederum 50 ccm, ebenso nach 3×24 Stunden und so fort, titrierte in gleicher Weise und setzte dies so lange fort, bis ich konstante Zahlengrössen erhielt.

Diese Methode hat den Vorteil, dass man von ein und derselben Substanz leicht feststellen kann, wie lange die Verseifung fortschreitet und wann sie beendet ist.

4. die Verseifungszahl auf heissem Wege, indem ich 1 g Substanz in einem Kölbchen mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH und 25 ccm Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 1, 2, 3, 4 Stunden u. s. f. erhitzte, die Lösung nach dem Erkalten mit 50 ccm Alkohol verdünnte und dann mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 unter Zusatz von Phenolphthalein zurücktitrierte.

Die Anzahl der gebundenen ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 multipliziert, gab dann die Verseifungszahl auf heissem Wege.

Digitized by Google

Auch mittels dieser Methode liess sich leicht konstatieren, wie hoch die Verseifungszahlen der betreffenden Substanz steigen und wann die Verseifung ihren Höhepunkt erreicht.

Bei der Ausführung dieser Bestimmungen nach den beschriebenen Methoden machte ich verschiedene Beobachtungen, so zum Beispiel, dass die kalte Verseifung zumeist schon nach 24 Stunden beendet und durch weitere Einwirkung der Kalilauge keine höhere Verseifungszahl zu erzielen war. Bei dem Verseifen auf heissem Wege dagegen zeigte sich, dass die Werte häufig variieren, ja oft nach zweistündigem Erhitzen höhere Zahlen erzielt wurden als nach dreistündigem etc; aber wohl stets lagen die auf heissem Wege erhaltenen Verseifungszahlen höher als die auf kaltem Wege.

Die Erklärung für diese merkwürdigen Thatsachen dürfte nicht so einfach sein, vielleicht liegt der Grund für die wechselnde Bindung der Harzsäure durch Alkali in der chemischen Natur der Droge oder ihrer Bestandteile; möglich ist es auch, dass bei längerem Erhitzen oft Zersetzung eintritt oder die durch Hitze erzielte grössere Bindung von Alkali je nach der Dauer der Abkühlung bis zum Titrieren teilweise wieder gelöst wird, und somit die variierenden Zahlen entstehen.

Folgende Zusammenstellung enthält die von mir gefundenen Säure- und Verseifungszahlen des Lärchenterpentins; die Differenz beider Zahlen benenne ich aus später sich ergebenden Gründen nicht.

Säurezahl, a) direkt titriert.

1.	Bestg.	1 g	Bals.	braucht	2,50	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 70,00	S.-Z. d.
2.	„	„	„		2,45	„	= 68,60	
3.	„	„	„		2,55	„	= 71,40	
4.	„	„	„		2,50	„	= 70,00	

Digitized by Google

b) zurücktitriert.

1.	Bestg.	1 g	Bals.	braucht	2,55	ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 71.40
2.	„	„	„		2,60	„	= 72,80
3.	„	„	„		2,50	„	= 70,00
4.	„	„	„		2,55	„	= 71,40

S.-Z. ind.

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1.	Bestg.	nach	24 Std.	1 g	Bals.	braucht	4,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 134,40
2.	„	„	2×24 Std.	„	„		4,60 „	= 128,80
3.	„	„	3×24 Std.	„	„		4,60 „	= 128,80
4.	„	„	4×24 Std.	„	„		4,80 „	= 134,40

V.-Z. k.

b) auf heissem Wege.

1.	Bestg.	1 Std.	erhitzt	1 g	Bals.	braucht	5,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 145,60
2.	„	2 Std.	„	„	„		4,90 „	= 137,20
3.	„	3 Std.	„	„	„		5,10 „	= 142,80
4.	„	4 Std.	„	„	„		5,20 „	= 145,60

V.-Z. h.

Überblickt man die Resultate, so lässt sich zunächst feststellen, dass die Säurezahl des Lärchenterpentins zwischen 68,60 und 72,80, die Verseifungszahl zwischen 128,80 und 145,60 schwankt. Besonders auffallend ist dabei, dass die darin enthaltene Harzsäure mit Kalilauge zusammen bei längerem Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr doppelt soviel Kali zu binden imstande ist als bei der direkten Titration.

Die in der Litteratur von verschiedenen anderen Autoren angegebenen Säure- und Verseifungszahlen des Lärchenterpentins stimmen mit den von mir erhaltenen annähernd überein.[1])

[1]) Vergl. K. Dieterich, Analyse der Harze.

Digitized by Google

Trockene Destillation.

Nachweis der Bernsteinsäure.

In der Litteratur finden sich vielfach Angaben über den Gehalt an Bernsteinsäure im Lärchenterpentin, doch ist dieselbe bisher immer nur durch einfache Reaktionen identifiziert worden.

Ich wandte zum Nachweis der Bernsteinsäure die trockene Destillation an, hoffend, hierdurch eine hinreichende Menge zur Analyse isolieren zu können.

Ungefähr 70 g Terpentin wurden zu diesem Zweck in einer mit Thermometer versehenen Retorte auf dem Sandbade mittels eines Rundbrenners allmählich steigend erhitzt. Bei 150°—170° destillierte zunächst das farblose, stark nach Terpenen riechende ätherische Öl in einer Menge von 12 g über. Nach einigen Stunden wechselte ich die Vorlage und erhöhte die Temperatur auf 200°—250°, wobei ca 20 g eines brenzlich riechenden hellgelben Harzöles und nebenbei auch ein wenig bräunlich gefärbte Essigsäure überging, die sich schon durch ihren intensiv stechenden Geruch bemerkbar machte.

Beim Erhöhen der Temperatur auf 300°—400° und darüber wurde das übergehende Destillat mehr und mehr dickflüssig, nahm dunkelbraune Färbung an und roch stark nach theerigen Zersetzungsprodukten. Die Destillation setzte ich mehrere Tage fort und wechselte öfters die Vorlage. Der Terpentinrückstand in der Retorte nahm schon nach einigen Stunden feste Konsistenz an, es bildete sich nach Entfernung des ätherischen Öles ein durchsichtiges, glasartiges und hellgelbes Kolophonium, welches aber im weiteren Verlauf der Destillation seine Farbe über braun in schwarz verwandelte, schliesslich auch seine feste Konsistenz verlor,

Digitized by Google

in einen zähen Theer überging und zuletzt einen geringen Teil an verkohlter Substanz zurückliess. Am dritten Tage zeigten sich an den Wandungen des Retortenrohres einige kleine sublimierte Kryställchen, die leicht in warmem Wasser löslich waren und infolge eines Niederschlags, den die Lösung mit $FeCl_3$ gab, für Bernsteinsäure gehalten werden durften.

Nach Beendigung der Destillation handelte es sich darum, die in den Destillaten enthaltenen Fettsäuren, wie Essig- und Ameisensäure, von der Bernsteinsäure zu trennen und gesondert nachzuweisen.

Die in verschiedenen Vorlagen aufgefangenen Destillationsprodukte wurden deshalb vereinigt, in Äther gelöst und im Scheidetrichter zweimal mit 2 %iger wässriger Sodalösung ausgeschüttelt. Die beiden Ausschüttelungen, welche die Säuren als Natriumsalze gelöst enthielten, konzentrierte ich durch gelindes Abdampfen auf dem Wasserbade, filtrierte den dabei sich ausscheidenden harzigen, braungefärbten Anteil ab und setzte durch Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure die Säuren in Freiheit.

Sodann trieb ich die flüchtigen Fettsäuren zur Trennung von der Bernsteinsäure im Destillationskolben mittels heissen Wasserdampf über und prüfte die zuerst in die Vorlage übergehenden 50 g des Destillates auf Essigsäure und Ameisensäure.

Das Destillat reagierte sauer und wurde erst vorsichtig mit schwacher Natronlauge neutralisiert. Ein Teil der neutralen Flüssigkeit färbte sich:

1. auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun und liess beim Erwärmen einen braunroten Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd absetzen, während die überstehende Flüssigkeit farblos war.

2. Wenige Tropfen mit konzentrierter H_2SO_4 er-

Digitized by Google

wärmt, gaben auf Zusatz von etwas Alkohol den charakteristischen Essigäthergeruch. Somit war die Anwesenheit von Essigsäure festgestellt.

Ameisensäure konnte ich infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften nachweisen, indem ein anderer Teil der neutralen Flüssigkeit:

1. mit Quecksilberchloridlösung nach kurzem Stehen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür, das sich auf Zusatz von Ammoniak schwarz färbte, zeigte.

2. Auch mit Silbernitratlösung versetzt, ergab sich bei längerem Stehen am Boden des Reagensglases ein allerdings nur geringer Spiegel von metallischem Silber.

Zum Nachweis der Bernsteinsäure, die beim Behandeln der ursprünglichen Lösung mit heissem Wasserdampf im Destillierkolben zurückgeblieben, dampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockene, zog den Rückstand mehrmals mit heissem absoluten Alkohol aus und filtrierte das ungelöste schwefelsaure Natron ab. Von dem alkoholischen Auszug verjagte ich dann durch gelindes Erwärmen den Alkohol, löste die Hälfte des abermaligen Rückstandes in wenig heissem Wasser und prüfte die mit NaOH neutralisierte Lösung schliesslich auf Bernsteinsäure:

1. Ein Teil der Lösung gab auf Zusatz von schwach saurem $Fe\,Cl_3$ sofort eine Trübung, und nach einigem Stehen setzte sich ein voluminöser zimmtbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd ab, der in überschüssigem Ammoniak nicht löslich war.

2. Eine weitere Probe mit Chlorbaryumlösung erhitzt, schied weisse Flocken von Baryumsuccinat ab, die sich in HCl auflösten.

3. Auch Bleiacetatlösung verursachte einen flockigen

Digitized by Google

Niederschlag von bernsteinsaurem Blei, der in überschüssigem Bleiacetat löslich war.

Schon durch diese Reaktionen konnte das Vorhandensein von Bernsteinsäure als nachgewiesen betrachtet werden, doch trocknete ich zur weiteren Identifizierung die andere Hälfte des Rückstandes vom alkoholischen Auszug im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 und versuchte zwischen Uhrgläsern bei kleiner Flamme zu sublimieren. Nach einigen Tagen sublimierten denn auch kleine gelblichweisse Krystallnädelchen, die — im Exsiccator getrocknet — bei 183°—184° schmolzen.

Durch die Bestimmung des Schmelzpunktes ist nun das Vorkommen von Bernsteinsäure im Lärchenterpentin mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen; leider war es mir bei der äusserst geringen Ausbeute von höchstens 0,1 Substanz nicht möglich, eine Elementaranalyse auszuführen.

Die Frage, ob die Bernsteinsäure als solche oder in Esterbindung sich vorgebildet im Lärchenterpentin findet oder erst grösstenteils als Zersetzungsprodukt bei der trockenen Destillation entsteht, ist infolge des minimalen Vorhandenseins und der komplizierten Isolierung schwer zu entscheiden und aufzuklären; sie muss daher vorläufig noch offen bleiben.

Bitterstoff.

Viele Harze enthalten einen beigemengten Bitterstoff, so auch der Lärchenterpentin, welcher davon seinen bitterlichen Geschmack hat. Schon Unverdorben erwähnt bei seiner Untersuchung einen „bitteren Extraktivstoff, der mit essigsaurem Blei Niederschläge giebt, durch Stehen an der Luft oder durch gelinde Er-

Digitized by Google

hitzung für sich, in einen braunen, in Kali löslichen, aber in Wasser unlöslichen Körper übergeht."

Da der ursprüngliche Bitterstoff in Wasser löslich ist, benutzte ich zu seiner Isolierung die Methode der Extraktion mittels heissen Wassers. Zu diesem Zwecke wurden ca 250 g Terpentin in einem geräumigen Kolben mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln längere Zeit erwärmt. Beim Erkalten setzte sich die Harzmasse zu Boden, und konnte die darüber stehende klare Flüssigkeit ohne Schwierigkeit abfiltriert werden. Dieser wässrige Auszug war farblos oder höchstens gelblich gefärbt und schmeckte nur sehr schwach bitter. Die Extraktion setzte ich auf diese Weise so lange fort, bis ich einen bitteren Geschmack der Lösung nicht mehr wahrnehmen konnte. Um einer Zersetzung möglichst vorzubeugen, beschleunigte ich das Eindampfen der vereinigten Auszüge und wandte nur geringe Wärme an. Aber trotzdem färbte sich die Flüssigkeit bald braun und schied, — je konzentrierter sie wurde — mehr und mehr einer dunkelbraunen, wasserunlöslichen Substanz von eigentümlichen Geruch ab.

Dies geschieht jedenfalls infolge teilweiser Zersetzung des Körpers durch Einfluss von Luft und Wärme, und scheint demnach der Bitterstoff von wenig beständiger Natur zu sein.

Das von der ausgeschiedenen Substanz befreite Filtrat zeigte selbst nach mehrwöchentlichem Stehen in verschlossenem Gefäss keine Spur einer krystallisierenden Abscheidung, und musste ich mich deshalb auf einen qualitativen Nachweis des Bitterstoffes durch Reaktionen beschränken. Seine wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine graugelbe, flockige Fällung, mit Bleiacetat einen weissgelblichen Niederschlag; Gerbsäure

Digitized by Google

bewirkte nur eine graugelbe Trübung der Bitterstoffauflösung, und erst nach längerem Stehen konnte ich einen geringen Niederschlag am Boden des Reagensglases konstatieren.

Flückiger[1]) bringt den Bitterstoff des Lärchenterpentins mit einem von Kawalier[2]) im Jahre 1853 in der Rinde und den Nadeln von Pinus sylrestris aufgefundenen Glycoside — dem Pinipikrin — in Beziehung. Kawalier beschreibt diesen Körper, dem er die Formel $C_{22}\,H_{36}\,O_{11}$ giebt, als ein lebhaft gelbes, hygroskopisches, bei 55° erweichendes, aber erst bei 100° völlig schmelzendes Pulver von stark bitterem Geschmack, das sich leicht in Wasser, Weingeist, Ätherweingeist löst und beim Kochen der wässrigen Lösung mit HCl oder $H_2\,SO_4$ leicht in Ericinol und Glycose spaltet nach der Formel:

$$C_{22}\,H_{36}\,O_{11} + 2\,H_2\,O = C_{10}\,H_{16}\,O + 2\,C_6\,H_{12}\,O_6.$$

B. Methode der Untersuchung.

Da vor allem daran gelegen war, auch in dem Balsam der Lärche und der Weisstanne möglichst je eine krystallisierende Substanz resp. Säure mit Sicherheit nachzuweisen und sie in hinreichender Menge und analysenreiner Form zu isolieren, musste natürlich zunächst auf die Art und Anwendung einer erfolgversprechenden Methode Wert gelegt und die bei früheren Untersuchungen der Koniferenharze fast allgemein angewendete Methode — Digerieren mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus starkem Alkohol — völlig ausgeschlossen werden. Denn mit dieser hatten, wie aus der Einleitung ersichtlich, die Forscher vorher ge-

[1]) Pharmakog. d. Pflanzenr. (1867) S. 71.

[2]) Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe S. 337.

Digitized by Google

rade beim Lärchenterpentin wenig Glück, welcher Umstand wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass das ätherische Öl nur unvollständig und schwer vom eigentlichen Harzkörper zu trennen ist, und der auf diese Weise zurückbleibende Teil des Öles durch seine harzlösende Eigenschaft vielleicht das Auskrystallisieren verhindert. Aber auch sonst wäre die alte Methode für meine Untersuchungen nicht vorteilhaft gewesen, wollte ich doch nicht nur die krystallisierende Säure, sondern alle Bestandteile, aus denen der Terpentin zusammengesetzt ist, analysieren und quantitativ bestimmen; jeder Verlust war daher zu vermeiden. Fussend auf der bekannten Thatsache, dass die Koniferenharze mit Alkalien Verbindungen eingehen und sogenannte Harzseifen bilden, aus welchen die reine Harzsäure durch Abscheiden mittels einer verdünnten Mineralsäure erhalten werden kann, blieb ich nach verschiedenen Versuchen bei folgender Methode und wandte dieselbe bei der chemischen Verarbeitung sowohl des Lärchen- als des Weisstannen-Terpentin mit Erfolg an:

In Portionen zu je 500 g löste ich den Terpentin in einer ungefähr gleichen Volumenmenge Äther, filtrierte die ätherische Lösung in einen Scheidetrichter von 3 Liter Inhalt und schüttelte dieselbe zunächst mit wässriger 1%iger Ammoniumkarbonatlösung fraktioniert aus. An dieser Stelle sei gleich erwähnt, dass ich mich auf Anraten Prof. Tschirchs zur Gewinnung der Harzsäure hauptsächlich der fraktionierten Ausschüttelung und Krystallisation bediente, welche Methode den Vorteil mit sich brachte, dass ich schon nach der vierten oder fünften Ausschüttelung beim Zerlegen derselben mittels verdünnter Salzsäure eine reine Harzsäureabscheidung erhielt, während die fraktionierte Krystallisation, das heisst das Krystallisieren jeder einzelnen Abscheidung

Digitized by Google

für sich, es möglich machen konnte, leichter eine Trennung der Substanz, falls sie nicht einheitlich zusammengesetzt war, herbeizuführen. Da diese Methode Tschirchs neu und hier zum ersten Male in grösserem Massstabe und mit Erfolg angewandt worden ist, werde ich alle Beobachtungen darüber, wenn sie auch weniger wichtig erscheinen, in dieser Arbeit niederlegen.

Beim Eintragen der Ammonkarbonatausschüttelung des Lärchenterpentin in mit Salzsäure im Überschuss angesäuertes destilliertes Wasser erhielt ich eine kaum merkliche, aber durch verunreinigende Anteile stark braun gefärbte Abscheidung, die sich der Sammlung nicht verlohnte. Die zweite Ausschüttelung ergab das gleiche Resultat, weshalb ich versuchte, durch Ausschütteln mit 2, schliesslich 5 und 10%iger Ammonkarbonatlösung eine grössere Ausbeute zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Der Lärchenterpentin enthielt demnach keine an Ammonkarbonat gehende Harzsäure, immerhin behielt ich bei späterer Verarbeitung neuer Portionen auf Harzsäure die vorherige Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonat gewissermassen als Reinigung bei.

Hierauf ging ich zur Behandlung mit Natriumkarbonat über. Die ätherische Harzlösung wurde im Scheidetrichter mit ca 2 Liter 1%iger Sodalösung übergossen, das Ganze mehrmals kräftig durcheinander geschüttelt und solange stehen gelassen, bis sich die wässrige darunterstehende Schicht von der ätherischen völlig getrennt hatte. Dies vollzog sich anfangs gewöhnlich in 4—5 Stunden, nach und nach aber bei zunehmender Anzahl der Auschüttelungen ging die Trennung schneller und glatter schon in 1—2 Stunden von statten, indem die ätherische Harzlösung immer verdünnter wurde.

Die wässrige Schicht, welche nun einen Teil der

Digitized by Google

Harzsäure als Natronsalz gelöst enthält, wurde abgelassen, in einer Porzellanschale der anhaftende Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Umrühren rasch verjagt und die filtrierte, abgekühlte Lösung in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren in mit HCl angesäuertes destilliertes Wasser eingetragen.

Hierbei schied sich die Harzsäure in grossen, körnigen Flocken ab, die sich zusammenballten und als Kuchen auf der Flüssigkeit schwammen. Den Niederschlag sammelte ich auf einem vor Sonnenlicht geschützten und zugedeckten Filter, wusch ihn so lange von der überschüssigen Salzsäure aus, bis Silbernitrat im ablaufenden Filtrat keine Trübung mehr hervorrief und trocknete ihn endlich ohne Anwendung von Wärme zwischen Fliesspapier.

Bei der fraktionierten Ausschüttelung ist zu beachten, dass vor jeder neuen Zugabe von Sodalösung zur ätherischen Harzlösung der beim Ausschütteln durch Lösen in Wasser verloren gehende Teil des Äthers wieder ersetzt wird, da sonst die letztere sich zu sehr konzentriert, bei weiterem Ausschütteln mit der Sodalösung zusammen eine emulsionartige Beschaffenheit annimmt, und die Trennung der ätherischen und wässrigen Flüssigkeiten von einander dann nur äusserst langsam, unvollständig oder überhaupt nicht mehr vor sich geht. Beim Eintragen der Lösung des harzsauren Natron in salzsäurehaltiges Wasser ist darauf zu achten, dass die Salzsäure immer in geringem Überschuss bleibt, andernfalls die Harzsäure durch nachherigen Zusatz von HCl klumpig ausfällt. Schliesslich machte ich noch beim Verjagen des Äthers von der wässrigen Lösung die Beobachtung, dass letztere — obwohl vorher und auch in der Wärme klar — sich beim Abkühlen jedenfalls infolge des durch Erwärmen erlittenen Wasserverlustes

Digitized by Google

— milchig trübte und erst beim Verdünnen mit Wasser wieder klar wurde, zum Zeichen dafür, dass das Natronsalz der Harzsäure viel reichlicher und leichter im warmen als kalten Wasser löslich ist.

Nachdem die Harzlösung durch ca 30maliges Ausschütteln mit 1 %iger Sodalösung erschöpft war, und sich zuletzt beim Zerlegen der Ausschüttelung mittels HCl nur eine milchige Trübung zeigte, schüttelte ich zur Entfernung der letzten Spur von Harzsäure noch je zweimal mit 1%. und 1‰. Kalihydratlösung aus, erhielt aber auch hierbei durch Eingiessen dieser Ausschüttelungen in salzsäurehaltiges Wasser nur schwache Trübungen, jedoch keine fassbaren Niederschläge, bis zuletzt die Flüssigkeit überhaupt klar blieb, und somit der in der Kälte an Alkali gehende Teil des Harzes völlig erschöpft war.

Hierauf wurde die zurückbleibende ätherische Harzlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser von anhängendem Alkali befreit, in einen Kolben filtriert und der Äther auf dem Wasserbade vorsichtig abgezogen. Es restierte nun neben ätherischem Öl ein bei gewöhnlicher Temperatur gegen Kali indifferenter Harzkörper. Von diesem trennte ich das ätherische Öl durch Destillation mit heissem Wasserdampf und sammelte es in der Vorlage; die Hauptmenge desselben war schon nach wenigen Stunden übergetrieben.

Um jetzt zu erfahren, ob der zurückbleibende Harzkörper einen durch Kali in der Hitze verseifbaren Bestandteil — vielleicht Harzsäure in Esterbindung — enthalte, gab ich 1%ige Kalilauge zu und liess mehrere Stunden heisse Wasserdämpfe durchstreichen. Bei diesem Verseifungsversuch destillierten fortwährend noch Tropfen ätherischen Öles mit über. Nach dem Erkalten setzte sich der Harzkörper als zähe Masse zu Boden;

Digitized by Google

die Verseifungsflüssigkeit konnte ich daher ohne Schwierigkeit klar abfiltrieren, erhielt aber auf Zusatz von HCl zum Filtrat keine Abscheidung. Eine weitere Verseifung in der Hitze war also nicht eingetreten. Ich wiederholte dieselbe Prozedur noch einmal und verseifte diesmal länger wie vorher; der Versuch endete aber mit dem gleichen Resultat wie der erste.

Schon aus diesem Ergebnis konnte mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass der Lärchenterpentin esterfrei, und seine merkwürdige Eigenschaft, in der Hitze höhere Verseifungszahlen zu liefern, auf andere Umstände zurückzuführen ist.

Der zurückbleibende sowohl in der Kälte als in der Hitze gegen Kali resistente Harzkörper, nach Tschirch Resen genannt, wurde zur Trennung von dem ihm immer noch anhaftenden ätherischen Öl einer weiteren Behandlung mit heissem Wasserdampf unter Zugabe von Kalihydrat unterworfen.

C. Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Natriumcarbonatlösung zur Darstellung der Rohsäure.

Zur Gewinnung der Rohsäure des Lärchenterpentin wandte ich, wie schon berichtet, fraktioniertes Ausschütteln einer ätherischen Terpentinlösung mit 1 % Sodalösung und Zerlegen der wässrigen Harzseifeauflösung mittels sehr verdünnter Salzsäure an. Ich erhielt so die rohe Harzsäure als einen flockigen, anfangs wenig gefärbten, bald aber rein weissen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet ein weisses, amorphes, lockeres Pulver darstellt.

Die ersten 4 oder 5 Ausschüttelungen und ihre be-

Digitized by Google

treffenden Harzsäureabscheidungen waren infolge des durch die Soda mit aufgenommenen Farbstoffes mehr oder weniger rötlich bis rosarot gefärbt, auch zeigten letztere beim Anfühlen klebrige Beschaffenheit, was jedenfalls durch anfangs den Niederschlägen anhaftendes ätherisches Öl verursacht wurde. Ich reinigte dieselben durch wiederholtes Auflösen in Äther und Ausschütteln mit Sodalösung.

Bei dieser Gelegenheit gelang es mir auch, einer kleinen Menge des die Färbung hervorrufenden Farbstoffes habhaft zu werden, indem er sich beim Ausschütteln an der Trennungszone der ätherischen und wässrigen Schicht als braunrotes Pulver abschied und durch Abfiltrieren gesammelt werden konnte. Es ist wahrscheinlich ein Phlobaphen-Farbstoff, der sich in Holz und Rinde der Lärche findet, bei Bildung und Ausfliessen des Harzsaftes gelöst wird und dessen Färbung zum Teil mit bedingt. Wegen der geringen Ausbeute konnte ich mich natürlich auf eine nähere Untersuchung nicht einlassen und machte nur einige Lösungsversuche, wobei ich fand, dass der Farbstoff sich in Wasser, Äther, Weingeist und anderen Lösungsmitteln nicht löst, ebenso nicht in KOH und NaOH, sondern nur in wässrigem Ammoniak mit rosaroter Farbe, die sich aber bald verliert und beim Stehen der Lösung an der Luft in gelb übergeht.

Bis zur völligen Erschöpfung einer ätherischen Lösung von 500 g Balsam schüttelte ich 28 bis 30 mal mit je 2 Liter 1 %iger Sodalösung aus und erhielt daraus beim Zerlegen mit verdünnter HCl bis zur 25. fassbare Harzsäureabscheidungen. Die Abscheidungen 1—10 verhielten sich in ihrer Gewichtsmenge annähernd gleich, von der 11. an nahmen sie aber allmählich ab, bis bei der 26. ein wägbarer Niederschlag nicht mehr erhalten wurde. Ich

Digitized by Google

wog die einzelnen, gut getrockneten Niederschläge und stellte ihre Gewichtsmenge wie folgt fest:

1. Aussch.	= 22 g	13. Aussch.	= 14 g
2. „	= 21 „	14. „	= 14 „
3. „	= 22 „	15. „	= 11 „
4. „	= 20 „	16. „	= 12 „
5. „	= 20 „	17. „	= 8 „
6. „	= 18 „	18. „	= 7 „
7. „	= 19 „	19. „	= 7 „
8. „	= 18 „	20. „	= 4 „
9. „	= 17 „	21. „	= 4 „
10. „	= 17 „	22. „	= 2 „
11. „	= 16 „	23. „	= 1 „
12. „	= 15 „	24. „	= 0,5 „

25. Aussch. = 0,5 g.

Im Anschluss hieran versuchte ich zunächst eine Trennung der Rohsäure herbeizuführen. Ich vereinigte die Niederschläge, löste sie in 1%iger Kalilauge und versetzte die klare, hellgelbe Lösung nach und nach mit festem Kali. Je konzentrierter die Kalilösung wurde, desto mehr schied sich die Harzseife als dicke zähe Masse von braungelber Farbe ab und setzte sich zu Boden. Ich gab so viel Kali zu, bis eine Probe der überstehenden braungefärbten Flüssigkeit auf weiteren Zusatz hin klar blieb, trennte dann Abscheidung und Lösung mittels Abgiessen letzterer durch Glaswolle und forschte nun, ob ein Teil der Harzsäure in der konzentrierten Lauge gelöst geblieben war. Zu diesem Zweck setzte ich unter Umrühren Salzsäure bis zum Überschuss zu und erhielt dabei auch eine Ausfällung, doch war der Niederschlag verhältnismässig so gering und derartig braun gefärbt, dass ich zu der Annahme kam, einen zurückgebliebenen, vielleicht durch die starke Erwärmung beim Kalizusatz zersetzten Teil der ursprünglichen Harz-

Digitized by Google

säure vor mir zu haben. Alle Versuche, die wenigen Gramm der Substanz durch wiederholtes Auflösen in Äther und Ausschütteln mit Soda rein zu erhalten, schlugen fehl, ebenso wenig ergaben damit angestellte Krystallisationsversuche.

Eine Trennung war also auf diese Weise nicht möglich, und liess ich daher dieses Verfahren bei späterer Verarbeitung der Rohsäure ganz weg, zumal es sich herausstellte, dass starke Erwärmung, wie diese ja bei der Zugabe von Ätzkali zur Harzsäurelösung eintritt, letzterer nicht grade zuträglich ist. In der That erhielt ich auch später aus Rohsäure, die dieser Prozedur nicht unterworfen wurde, grössere Ausbeute an krystallisierender Substanz.

Um von der Harzsäure-Kaliabscheidung wieder zur ursprünglichen Harzsäure zu gelangen, löste ich erstere in sehr verdünnter Kalilauge, zerlegte mit Salzsäure, löste den dadurch erhaltenen, gut ausgewaschenen Niederschlag in Äther und begann von neuem fraktioniert mit 1%iger Sodalösung auszuschütteln.

Die Rohsäure des Lärchenterpentin bildet in trockenem Zustand ein weisses, amorphes Pulver, das sich in der Wärme bald bräunt und unter 100° schmilzt. Bei ihrer Darstellung und weiteren Bearbeitung ist Anwendung von Wärme und Zutritt des Sonnenlichtes möglichst vermieden worden, da beide leicht zersetzend auf die Harzkörper einwirken. Die Rohsäure löst sich vollkommen in Äther, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, jedoch nur zum grösseren Teil in Petroläther und überhaupt nicht in Wasser.

Die alkoholische Lösung rötet Lackmus. Auch von der Rohsäure bestimmte ich nach den bereits angegebenen

Digitized by Google

Methoden Säure- und Verseifungszahlen und machte hierbei die überraschende und interessante Wahrnehmung, dass es die Harzsäure selbst ist, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kali in der Kälte und in der Wärme die Differenzen zwischen Säure- und Verseifungszahl hervorruft.

Folgende Zahlen ergaben sich:

Säurezahl, a) direkt titriert.

1. Bestg.	1 g	Rohsäure	braucht	6,15 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 172,20
2. „	„	„		6,10 „		= 170,80
3. „	„	„		6,20 „		= 173,60
4. „	„	„		6,15 „		= 172,20

S.-Z. d.

b) zurücktitriert.

1. Bestg.	1 g	Rohsäure	braucht	6,25 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 175,00
2. „	„	„		6,15 „		= 172,20
3. „	„	„		6,15 „		= 172,20
4. „	„	„		6,20 „		= 173,60

S.-Z. ind.

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1. Bestg. nach	24 Std.	1 g	Rohs.	braucht	7,60 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 212,80
2. „ „	2×24 Std.	„	„		7,80 „	= 218,40
3. „ „	3×24 Std.	„	„		7,60 „	= 212,80
4. „ „	4×24 Std.	„	„		7,70 „	= 215,60

V.-Z. k.

b) auf heissem Wege.

1. Bestg.	1 Std.	erhitzt	1 g	Rohs.	braucht 7,70 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 215,60
2. „	2 Std.	„	„	„	8,40 „	= 235 20
3. „	3 Std.	„	„	„	8 20 „	= 229,60
4. „	4 Std.	„	„	„	7,80 „	= 218,40

V.-Z. h.

Nach diesen Bestimmungen schwankt die Säurezahl zwischen 170,80 und 175,00, die Verseifungszahl zwischen 212,80 und 235,20; die Differenz beträgt also 37,80—64,40.

Mit der Rohsäure führte ich ausserdem noch einige Reaktionen aus, und da dieselben bei den folgenden

Digitized by Google

Körpern immer wiederkehren, will ich gleich an dieser Stelle die Art und Form, wie ich sie anwandte, vorausschicken. Da die bei der Reaktion eintretenden Farbentöne von der Menge der Substanzen, der Temperatur und Einwirkungsdauer abhängig sind, waren bei der Ausführung natürlich bestimmte Vorschriften einzuhalten.

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion.

0,001—0,003 der zu prüfenden Substanz löste ich in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid, gab zur Lösung unter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und bestimmte die dabei nacheinander eintretenden Farbenübergänge bis zur Endreaktion nach 24 Stunden.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Cholesterin: rot—violett—blau—grün.

„ Isocholesterin: rot—violett—gelb.

2. Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion.

0,002—0,003 Substanz löste ich in 3 ccm Chloroform und schüttelte die Lösung mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure kräftig durch. Nach völliger Trennung der Chloroform- und Schwefelsäureschicht bestimmte ich die angenommene Färbung beider bis zur Endreaktion nach 16 Stunden.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Cholesterin: H_2SO_4: gelb—verbund. mit starker Fluorescenz.
$CHCl_3$: kirschrot, nach 16 Stunden violettrot.

„ Isocholesterin: H_2SO_4: hellgelb ohne Fluorescenz.
$CHCl_3$: farblos, später rosarot.

3. Salkowsky'sche Cholesterinreaktion.

Von der nach vorhergehender Reaktion erhaltenen Chloroformschicht gab ich einige Tropfen in eine kleine

Digitized by Google

Porzellanschale und achtete auf die hierbei eventuell eintretenden Farbentöne.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Cholesterin: blau—grün—gelblich.

„ Isocholesterin: tritt keine Färbung ein.

4. Mach'sche Reaktion.

0,002—0,003 Substanz versetzte ich in einem Porzellanschälchen mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Eisenchloridlösung, dampfte das Gemisch bis zur Trockene auf dem Wasserbade ein, wusch den Rückstand mit wenig destilliertem Wasser, wobei sich ein Teil auflöste und bestimmte die Färbung des ungelöst zurückbleibenden Teiles.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Cholesterin: violettrot— blau—violett—graublau.

Hier anschliessend will ich noch erwähnen, dass bei Anwendung der Reaktionen auf die Harzsäuren, letztere, wie bald ersichtlich, fast nie ganz die gleichen Farbenübergänge wie Cholesterin oder Isocholesterin zeigen, sondern meist nur ähnliche. Immerhin sind hierdurch Beziehungen der Resinolsäureharze zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) anzunehmen.

Die Rohsäure des Lärchenterpentin ergab:

1. Liebermann'sche Reaktion.

Färbung: rot—violett—blau—bräunlich—gelbgrün.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.

Chloroform: farblos bis schwach gelblich.

Schwefelsäure: braunrot mit deutlicher Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion.

Tropfenfärbung der Chloroformschicht in der Porzellanschale nicht wahrnehmbar.

4. Mach'sche Reaktion.

Rückstand: graugrün mit graublauem Schein.

Digitized by Google

Viermal je 500 g Lärchenterpentin verarbeitete ich auf Rohsäure und erhielt aus jeder Portion durchschnittlich 300—320 g trockene Säure einschliesslich der geringen Verluste, die durch Hängenbleiben von Substanz am Filter u. s. f. nicht ganz zu vermeiden sind. Demnach standen mir ca 1250 g Rohsäure zur Verfügung.

a) Laricinolsäure.

Durch Auflösen der Rohsäure in geeigneten Lösungsmitteln erhielt ich bei längerem Stehen in der Kälte — infolge langsamer Verdunstung des Lösungsmittels und dadurch bedingter Konzentration der Lösung — ein krystallinisches Produkt, das sich an den Wandungen und auf dem Boden des Becherglases in Gestalt von spitzen Blättchen, kleinen Tafeln oder Nadeln ansetzte. Es wurde, weil in Terebinthina laricina vorkommend und den Charakter einer Resinolsäure tragend, „Laricinolsäure“ genannt.

Als Krystallisationsmittel verwendete ich vorwiegend Methyl- und Äthylalkohol, mit welchen ich die besten Resultate erzielte. Hauptsache war, dass nur trockene Rohsäure ohne Anwendung von Wärme zur Auflösung kam, da anhaftende Feuchtigkeit eine vollständige und klare Lösung verhinderte und — ebenso wie Lösen durch starke Erwärmung über 40°—50° — zu amorphen, harzigen Abscheidungen führte. Auch war eine von Anfang an zu konzentrierte Lösung zu vermeiden, am besten nahm man auf 1 Teil Säure 4—5 Teile Lösungsmittel.

Die ersten Krystalle zeigten sich meist erst nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösung am kühlen Ort; die Ausbeute an krystallisierender Substanz war überhaupt verhältnismässig sehr gering. Um die Krystalli-

Digitized by Google

sation zu beschleunigen, setzte ich der alkoholischen Lösung nach und nach warmes Wasser bis eben zur Trübung zu, doch ergab dieser Versuch keine günstigen Resultate. Wohl erhielt ich eine schnellere Abscheidung, aber diese bestand vorwiegend aus amorpher Säure, und die darunter befindlichen Krystalle traten nur in geringer Menge und äusserst kleiner Form auf. Sehr lästig und störend waren bei der Krystallisation die harzigen, gelbgefärbten Produkte, welche die krystallinische Säure begleiteten und sich zum Teil aus derselben in alkoholischer Lösung unter Licht- und Luftzutritt zu bilden schienen. — Schon Rose hat, wie in der Einleitung erwähnt, bemerkt, „dass sich Harze, wenn sie längere Zeit in alkoholischer Lösung stehen, verändern, ihre Krystallisationsfähigkeit verlieren und andere Analysenzahlen geben.“ — Diesem Umstande abzuhelfen, versuchte ich fraktioniertes Ausziehen mit Eisessig; aber die einzelnen Auszüge färbten sich beim Stehen bald bräunlich und ergaben wenig oder gar keine Krystalle. Ebenso missglückte der Versuch, die alkoholische Säurelösung mit Petroläther zu überschichten, um den Luftzutritt abzuhalten, indem sich erst nach Verdunstung des Petroläthers Krystalle abschieden und somit nichts erreicht war.

Schliesslich half ich mir in der Weise, dass ich die Krystalle, — sobald sich solche in zum Sammeln verlohnender Menge abgeschieden hatten — von der Mutterlauge durch Abfiltrieren trennte, schnell mit wenig Alkohol nachwusch und für sich weiter umkrystallisirte.

Auf diese Art gelang es, aus 100 g Rohsäure ca 4—5 g krystallinische Säure zu erhalten, doch ging bei dem öfteren Umkrystallisieren zur Reinigung wohl der dritte Teil verloren, sodass mir schliesslich aus 100 g nur 2—3 g reine Laricinolsäure übrig blieben.

Digitized by Google

Aus diesen Ergebnissen lässt sich für Lärchenterpentin der Gehalt an krystallisierender Substanz ungefähr auf 2,5—3 % wie folgt berechnen:

100 g Rohsäure liefern 4—5 % krystallinische Säure; da die erstere im Lärchenterpentin durchschnittlich zu 60 % enthalten ist, ergiebt sich für 100 g desselben $\frac{4-5 \cdot 60}{100} = 2{,}4-3$ % Laricinolsäure.

In der That erhielt ich aus 1 Kº Rohsäure eine Ausbeute von ca 45 g kryst. Substanz, die aber durch die Verluste beim Umkrystallisieren auf 25—30 g zurückging.

Anfangs brachte ich jede einzelne bei der 1.—10. Ausschüttelung durch Zerlegen mittels HCl erhaltene Harzsäureabscheidung zur Krystallisation, um konstatieren zu können, ob der krystallisierende Körper einheitlich zusammengesetzt oder hierdurch eine Trennung zu ermöglichen ist. Ich bestimmte zu diesem Zwecke die Schmelzpunkte der einzelnen krystallinischen Abscheidungen und fand sie alle zwischen 130°—140° schmelzend. Es lag demnach ein einheitlich zusammengesetzter Körper vor, wenigstens erzielte die fraktionierte Krystallisation keine Trennung der Substanz.

Ein wohl zehnmal umkrystallisiertes Produkt, dessen Schmelzpunkt nicht über 147°—148° stieg und der als konstant zu betrachten war, wurde zur Bestimmung seiner Eigenschaften und weiteren Prüfung sowie zur Analyse benützt.

Die Laricinolsäure ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Äther, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Petroläther, Toluol, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff ohne Färbung und Rückstand löslich, jedoch gar nicht in Wasser, welches sie aus

Digitized by Google

ihren Lösungen abscheidet; die weingeistige Lösung rötet Lackmus. Verdünnte Kali- oder Natronlauge und Ammoniak lösen die Säure ebenfalls, mit ihr die entsprechenden Salze bildend.

Eine in Ammoniak bei Anwendung von Wärme erfolgte konzentrierte Lösung bildet beim Abkühlen eine Gallerte. Verdünnte Mineralsäuren wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend auf die Laricinolsäure ein, wohl aber konzentrierte, indem zum Beispiel starke Schwefelsäure sie mit dunkelrotbrauner Farbe auflöst, aus welcher Lösung sich auf Zusatz von Wasser die Säure in Form schmutzigbrauner Flocken abscheidet. Bei steigender Erhitzung schmilzt sie zu einer durchsichtigen, hellgelben, kolophonartigen Harzmasse, wodurch sie ihre Eigenschaft, zu krystallisieren, einbüsst.

Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 147°—148° liegend, konnte ihn aber trotz wiederholter Umkrystallisation nicht glatt und scharf erhalten, welchen Umstand schon Liebermann, Haller und andere bei der Abietin- und Pimarsäure beobachteten. Die Säure fängt, trotz allmählicher Erwärmung und gleichbleibender kleiner Flamme, bei 135°—136° an, an den Wandungen des Schmelzröhrchens zusammen zu sintern, bei 140° beginnt sie zu schmelzen und schmilzt schliesslich völlig bei 147°—148°.

Die Krystallform erinnert sehr, den früheren Angaben Machs und einer mir von Prof. Tschirch zum Vergleich gütigst überlassenen Probe aus amerikanischem Kolophonium nach zu urteilen, an die der Abietinsäure.

Die Laricinolsäure bildet meist farblose, durchsichtige, dreieckig-spitze Blättchen, deren Flächen ungleichseitig sind und die sich zu unregelmässig sternförmigen Gebilden gruppieren. Letztere wiederum setzen

Digitized by Google

sich zu einer Krystallkruste zusammen, aus welcher die einzelnen Krystalle als spitze Blättchen oder Täfelchen hervortreten.

Auch mit der Zeichnung, die H. Graber von der Abietinsäure in der Mach'schen Veröffentlichung geliefert hat, stimmt die Krystallform der Laricinolsäure annähernd überein.

Eine 5 %ige wasserhelle alkoholische Lösung liess im Wild'schen Polaristrobometer das Streifenbild nicht erscheinen; die Säure war demnach optisch inaktiv. Dieses Verhalten fiel umso mehr auf, als doch frühere Autoren sowohl Abietinsäure als Pimarsäure für optisch aktiv erklären. Unwillkürlich drängte sich der Gedanke auf, dass vielleicht die Säure durch die Behandlung mit Soda und das Zerlegen mit Salzsäure zu ihrer Gewinnung ihr Drehungsvermögen verliert und in eine optisch inaktive überführt wird.

Um in dieser Sache Klarheit zu schaffen, stellte ich mir aus französischem Galipot auf zweierlei Weise krystallinische Säure dar; erstens nach der alten Methode durch Digerieren mit verdünntem Alkohol und zweitens nach der von mir angewandten Methode durch Ausschütteln mit 1 %iger Sodalösung. Ich erhielt auf beide Arten krystallinische Produkte in reichlicher Menge, die ihrer Krystallform zufolge als Pimarsäure anzusehen waren und zwischen 140° und 150° schmolzen. Ich prüfte je eine 5 %ige alkoholische Lösung im Polarisationsapparat auf ihre optische Aktivität und fand in der That, dass die mit Sodalösung isolierte Säure aus Galipot nicht drehte, während die andere nach der alten Methode dargestellte eine Drehung nach links ($\alpha [D] = -63{,}16°$) ergab.

Demnach scheint die Einwirkung von Alkalien resp. Soda das Drehungsvermögen der Harzsäuren

Digitized by Google

aufzuheben, wenn solches überhaupt von vornherein vorhanden ist. Der Fall kann allerdings hier auch so liegen, dass die Laricinolsäure von Natur aus gar keine optische Aktivität besitzt.

Dieses nachzuweisen, war ferner mein Bestreben und versuchte ich, das krystallinische Produkt des Lärchenterpentins auf andere Weise zu erhalten. Ich unterwarf deshalb ca 300 g Terpentin der Destillation mit heissem Wasserdampf, um zunächst die Hauptmenge des ätherischen Öles überzutreiben. Das rückständige feste Kolophonium erwärmte ich dann zur Verdampfung des darin verteilten Wassers einige Zeit auf dem Wasserbade, bis es durchsichtig, in der Kälte spröde und brüchig geworden war, zerkleinerte es und behandelte die Stückchen unter Umrühren mehrmals mit verdünntem Alkohol, bis die Hauptmenge des Harzes entfernt war. Der Rückstand zeigte zwar eine hellere Farbe, aber keine Spur von krystallinischer Struktur. Ich löste ihn in starkem Weingeist und stellte die Lösung zur Krystallisation bei Seite. Aber selbst nach mehrwöchentlichem Stehen war nicht ein einziger Krystall sichtbar, nur eine amorphe, gelbe, zähe Harzmasse schied sich mehr und mehr ab, je konzentrierter die Lösung wurde. Es gelang also nicht, hierdurch krystallinische Säure aus dem Lärchenterpentin zu isolieren, und erklärt dieser Umstand auch die negativen Resultate, welche frühere Forscher bei dieser Behandlung erhielten.

Die Frage, ob die Laricinolsäure schon von Haus aus kein Drehungsvermögen besitzt oder dasselbe erst bei ihrer Herstellung verliert, kann ich infolgedessen nicht beantworten. Immerhin ist letztere Annahme wahrscheinlicher, fand doch Haller seine Pimarsäure, die er durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge gereinigt hatte, auch optisch inaktiv und knüpft daran die

Digitized by Google

Bemerkung, dass vielleicht eine optisch aktive Säure durch weitere Reinigungsprozesse diese Eigenschaft mehr oder weniger, wenn nicht ganz verliert.

Bei den Cholesterin-Reaktionen zeigte die Laricinolsäure folgendes Verhalten:

1. Liebermann'sche Reaktion.

Färbung: kirschrot—violett—blau—stumpfrot—hellbraun—olivgrünlich.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.

Chloroform: farblos.

Schwefelsäure: braungelb mit Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion:

Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale tritt nicht ein.

4. Mach'sche Reaktion.

Färbung des Rückstandes: violettrot—olivgrün.

Zur Elementaranalyse verwendete ich besonders grosse Krystalle, zerrieb sie zu feinem Pulver und trocknete einen Teil desselben im Trockenschrank 24 Stunden lang bei 80°—100° und dann mehrere Tage im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4, den anderen Teil nur 8—14 Tage im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4.

Beide Teile lieferten gleiche Verbrennungszahlen, woraus hervorgeht, dass durch das Trocknen der Säure bei höherer Temperatur ein Wasserverlust nicht eintritt, sie also kein Krystallwasser enthält.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1.	0,1912	Substz.	gab	0,5588	CO_2	und	0,1698	H_2O
2.	0,1736	„	„	0,5054	„	„	0,1520	„
3.	0,1719	„	„	0,5012	„	„	0,1490	„
4.	0,1785	„	„	0,5220	„	„	0,1582	„

Digitized by Google

(Die Substanz zur 4. Analyse war aus dem Terpentin von Pergine erhalten.)

Demnach gefunden in %:

1.	2.	3.	i. Mittel	4. (aus Pergine)
C = 79.70	79.39	79.51	79.53	79.75 %
H = 9.86	9.72	9.63	9.74	9.84 %

Berechnet für die Formel $C_{20} H_{30} O_2$ { C = 79.47 %, H = 9.94 %

Ferner gebe ich hier anschliessend zum Vergleich noch eine Übersicht von einer Reihe Formeln, die bei der Berechnung berücksichtigt, zum Teil auch schon von früheren Forschern aufgestellt wurden:

$C_{19} H_{28} O_2$	$C_{19} H_{30} O_2$	$C_{20} H_{28} O_2$
C = 79.16	78.62	80.00 %
H = 9.73	10.34	9.33 %

$C_{20} H_{32} O_2$	$C_{21} H_{30} O_2$	$C_{21} H_{32} O_2$
C = 78.94	80.25	79.74 %
H = 10.53	9.56	10.13 %

Alle diese vorstehenden Formeln weichen in ihrem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wenig von einander ab, so dass es nicht leicht ist, sich für diese oder jene zu entscheiden. Gerade deshalb führe ich sie auch an, um zu zeigen, wieweit ich in der Berücksichtigung verschiedener Formeln ging.

Da der gefundene Prozentgehalt an C und H mit dem der Formel $C_{20} H_{30} O_2$ am besten übereinstimmt, wählte ich dieselbe für die Laricinolsäure.

Das berechnete Molekulargewicht dieser Formel beträgt 302, und führte ich zur Ermittelung des Molekular-

Digitized by Google

gewichts der von mir gefundenen Säure mehrere Bestimmungen aus. Zu diesem Zwecke wurden aus fein zerriebener und gut über konzentrierter H_2SO_4 im Vacuum getrockneter Substanz Pastillen geformt, ungefähr im Gewicht von je 0,08—0,1 g. Da schon Mach die Beckmann'sche Siedepunktmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts seiner Abietinsäure (als Lösungsmittel Eisessig = Konst. Erhöhg. 25,3°) mit gutem Erfolg angewandt hat, wählte auch ich diese und zwar als Lösungsmittel Aceton (Konst. Erhöhg. = 16,9°), in welchem die Laricinolsäure leicht und völlig löslich ist. Das Aceton wurde vorher sorgtältig rektifiziert und nur der bei 56° überdestillierende Anteil verwendet.

Wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, ergaben sichbei der Bestimmung annähernde und mit dem Molekulargewicht 302 der aufgestellten Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gut übereinstimmende Werte, wie sie ähnlich schon Mach für seine Abietinsäure ($C_{19}H_{28}O_2$ = Mol.-gew. 288) erhielt. Steigende Werte bei wachsender Konzentration der Lösung wurden hierbei nicht beobachtet.

Auf jeden Fall kann es nun als erwiesen betrachtet werden, dass eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen ist.

Titration und Salzbildung der Laricinolsäure.

1. Titration.

Die Titration unternahm ich sowohl, um die Basizität der Säure festzustellen, als auch um daraus zu ersehen, ob sie auf kaltem oder heissem Wege mit Kali behandelt, eine gleichbleibende reine Säurezahl ergiebt, oder aber dasselbe Verhalten wie der Terpentin und die Rohsäure zeigt, d. h. je nachdem Säure- und Verseifungszahlen liefert.

Digitized by Google

Lösungsmittel: Aceton — Siedepunkt 56° Konst. molek. Siede-Erhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.

Versuch Nr.	g Lösungsmittel	g Substanz (i. Pastillenform)	Beobacht. Erhöhung			Gefund. Molek.-Gew.		Molek.-Gew. berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$
	Aceton		Erhöhg. des Thermomet.	Erhöh. f. d. ges. Substz.	Erhöh. f. d. einz. Past.	einzelne Werte	i. Mittel	
1.	21,3168	1. Past. 0,0995	Konst: 1,81° 1,84°	0,03°	0,03°	263		
2.	„	2. „ 0,0919 / 0,1914	1,872°	0,062°	0,032°	244		$C_{20} = 240$
3.	„	3. „ 0,1069 / 0,2983	1,90°	0,09°	0,028°	262		$H_{30} = 30$
4.	„	4. „ 0,0992 / 0,3975	1,924°	0,114°	0,024°	276		$O_2 = 32$
5.	„	5. „ 0,1035 / 0,5010	1,95°	0,14°	0,026°	283	278	302
6.	„	6. „ 0,0983 / 0,5993	1,972°	0,162°	0,022°	293		
7.	„	7. „ 0,1153 / 0,7146	2,00°	0,19°	0,028°	298		
8.	„	8. „ 0,0985 / 0,8131	2 03°	0,22°	0,03°	293		
9.	„	9. „ 0,0944 / 0,9075	2,06°	0 25°	0,03°	287		
10.	„	10. „ 0,0934 / 1,0009.	2,084°	0,274°	0,024°	289		

Digitized by Google

1. 1 g reine Säure, in 50 ccm Alkohol kalt gelöst und nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum Umschlag mit alkohol. $\frac{n}{2}$ KOH titriert, brauchte zur Sättigung

$$6{,}80 \frac{n}{2} \text{ KOH} = 190{,}40 \text{ S.-Z. d.}$$

2. Desgleichen 1 g, mit einem Gemisch von 25 ccm Alkohol und 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, die Lösung nach dieser Zeit mit Phenolphthalein versetzt, mit 50 ccm Alkohol verdünnt und bis zur Entfärbung mit wässriger $\frac{n}{3}$ H_2SO_4 zurücktitriert, brauchte

$$9{,}00 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 252{,}00 \text{ V.-Z. k.}$$

3. Schliesslich 1 g, mit 25 ccm Alkohol und 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, die Lösung nach dem Erkalten und Verdünnen mit 50 ccm Alkohol auf Zusatz von Phenolphthalein bis zum Umschlag mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 titriert, brauchte

$$11{,}60 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 324{,}80 \text{ V.-Z. h.}$$

Weitere Säure- und Verseifungszahlen zu bestimmen verbot mir die geringe Ausbeute an krystallinischer Substanz, doch genügen schon die drei beschriebenen, genau und sorgfältig ausgeführten Bestimmungen, um deutlich zu zeigen, dass selbst die reine krystallisierte Harzsäure, je nach Dauer und Art der Einwirkung von Alkali, niedrige oder höhere Werte liefert, d. h. mehr oder weniger Kali bindet.

Es handelte sich nun ferner darum, festzustellen, ob sich die Säure nach ihrer völligen Verseifung verändert hat und nach ihrer Abscheidung und Wiedergewinnung aus der Verseifungsflüssigkeit anders verhält.

Zu diesem Zwecke verseifte ich je 2 g der reinen Säure auf kaltem und auf heissem Wege — wie be-

Digitized by Google

kannt — und behandelte die Verseifungsflüssigkeiten getrennt zur Wiedergewinnung der Säure wie folgt:

Beide Lösungen, jede für sich, wurden unter Umrühren in mit HCl angesäuertes destilliertes Wasser eingetragen, wobei sich die Säure in voluminösen, schneeweissen Flocken ausschied. Die Niederschläge sammelte ich, trocknete sie nach Auswaschen von überschüssiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier und brachte sie, in Äthylalkohol gelöst, zur Krystallisation.

Die in Wasser ausgefällte krystalliniche Säure stellt in trockenem Zustande ein rein weisses, leichtes, beim Zerreiben staubiges Pulver dar, das sich sofort und farblos in Alkohol löst.

Schon nach wenigen Tagen krystallisierte die Säure wieder in farblosen spitzen Blättchen aus, und gaben beide krystallinische Abscheidungen, gesammelt und über H_2SO_4 im Vaccum getrocknet, denselben Schmelzpunkt wie vorher (147°—148°.)

Die Säure hatte sich demnach nicht verändert; ich erhärtete diese Annahme aber noch durch Ausführung einer Elementaranalyse und fand dabei, dass auch die elementare Zusammensetzung gleich geblieben war. 0,1786 Substz. ergab 0,5226 CO_2 und 0,1568 H_2O oder

in %	früher gefd. (aus Pergine-Tpt.)
C = 79.80	79.75 %
H = 9.75	9.84. %

Endlich bestimmte ich von neuem Säure- und Verseifungszahlen der zurückerhaltenen Säure und erhielt genau dieselben Resultate wie vorher:

1. direkt titriert.

$\frac{1}{2}$ g brauchte 3,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH
folgl. 1 g „ 6,80 „ „ = 190,40 S.-Z. d.

Digitized by Google

2. 24 Std. kalt verseift.

$^1/_2$ g brauchte 4,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH
folgl. 1 g „ 9,00 „ „ = 252,00 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift.

$^1/_2$ g brauchte 5,82 ccm $\frac{n}{2}$ KOH
folgl. 1 g „ 11,64 „ „ = 325,92 V.-Z. h.

Diese Ergebnisse sind ein schlagender Beweis dafür, dass die Verseifungszahlen des Lärchenterpentins nicht auf Gehalt an Estern, Äthern, Anhydriden oder Lactonen zurückzuführen sind, sondern vielmehr ist es die freie Harzsäure selbst, die durch ihre Eigenschaft, nach und nach mehr Kali zu binden, diese Differenzen bewirkt. Die sogenannten Verseifungszahlen sind daher in diesem Falle gewissermassen als höhere Säurezahlen aufzufassen. — Wäre ein Lacton vorhanden, so würde nach Behandeln mit Kali eine Lactonsäure resultieren, und die aus der Verseifungsflüssigkeit isolierte Säure müsste eine andere elementare Zusammensetzung zeigen als das ursprüngliche Lacton. Es wurden aber, wie erwähnt, vor und nach der Verseifung die gleichen Analysenzahlen erhalten. —

Prof. Tschirch äussert sich über diese Vorgänge in seinem neu erschienenen Buche „Die Harze und die Harzbehälter“ (S. 133—135) folgendermassen, und führe ich seine Ansichten zum besseren Verständnis meiner Ergebnisse an dieser Stelle an:

„Man macht immer noch Wertbestimmungen von Substanzen, deren genaue Zusammensetzung unbekannt ist. Selbst die Bestimmung der Säurezahl scheint nicht immer auf einwandfreien Prämissen zu beruhen, denn während die freien Säuren von reinem Säurecharakter (wie Benzoe-, Ferula-, Zimmtsäure) glatt auf Kali reagie-

Digitized by Google

ren, gilt dies für die Harzsäuren von Phenolcharakter keineswegs. Manche derselben binden Kali nur langsam und bei den Oxysäuren, die also Phenolhydroxyl neben Carboxyl enthalten, wird zunächst der Carboxylwasserstoff und dann erst der Hydroxylwasserstoff substituiert. Es kommt hier sehr auf die Konzentration der Lösung an. Endlich ist zu berücksichtigen, dass die Harzsäuren sowohl neutrale, wie saure und basische Salze bilden (man erhält z. B. oft ganz andere Zahlen, wenn man direkt titriert als wenn man rücktitriert), ja dass bei vielen der Säurecharakter überhaupt noch zweifelhaft ist.“ —

An anderer Stelle:

„Man findet in der Litteratur vielfach Verseifungszahlen angegeben bei Harzen, die, soweit unsere Kenntnisse reichen, gar keine Ester enthalten. Hier ganz besonders, aber auch bei anderen dürfte die Verseifungszahl ganz andere Gründe haben. Ich glaube sie in einer Anzahl von Fällen anders deuten zu sollen. Es ist sehr wohl denkbar, dass bei der Titration zunächst ein saures oder neutrales Salz entsteht, das beim Kochen mit Kali dann in ein neutrales oder basisches übergeführt wird. Die zweite Zahl, die man erhält, ist also gar keine Esterzahl. Denn dass die Harzsäuren sowohl die Resinole wie die Resinolsäuren, saure und neutrale Salze bilden, ist eine Erscheinung, die ich oft konstatiert habe und die auch von anderen konstatiert wurde. Endlich ist zu berücksichtigen, dass bei vielen wirklichen Verseifungen sowohl eine Säure wie ein Phenol abgespalten wird, sodass dann zwei Körper auf Kali reagieren, aber in sehr ungleicher Weise, der eine glatt, der andere langsam oder vielleicht gar nicht unter den im vorliegenden Falle eingehaltenen Versuchsbedingungen.

Digitized by Google

Henriques — so schreibt Tschirch weiter — hat neuerdings auch noch auf eine andere Möglichkeit hingewiesen, die gewiss beachtenswert ist.

Dieser meint, dass bei der Hydrolyse unter Umständen Lactongruppen in Lactonsäuregruppen übergeführt werden möchten. Und das mag in der That bisweilen der Fall sein. Dann liegt aber eine eigentliche Esterverseifung gar nicht vor, und man darf nicht von Esterzahlen sprechen.

Wohl aber kann man, wie auch Henriques will, den Ausdruck „Verseifungszahl" (oder „Aetherzahl") beibehalten.

Endlich ist es auch möglich, dass Körper, die weder Ester noch Lactone sind, vorliegen, die vielmehr sich der Filicinsäure Böhm's anschliessen." —

Henriques[1]) erklärt das Kolophonium ebenfalls für esterfrei und fasst die Ergebnisse seiner Untersuchungen wie folgt zusammen:

1. Das Kolophonium ist esterfrei.

2. Auch Säureanhydride sind in grösserer Menge nicht vorhanden, sondern lediglich unverseifbare Bestandteile und freie Harzsäuren.

3. Die Harzsäuren lassen sich durch Petroläther in lösliche, normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen.

4. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Ätherzahl), letztere neben der Säure- eine recht hohe konstante Äther- resp. Verseifungszahl."

---

[1]) Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Industrie (1899) VI, S. 111.

Digitized by Google

Mit Henriques' Befunden beim Kolophonium des Handels lassen sich die von mir beim Lärchenterpentin erhaltenen nur teilweise in Einklang bringen, denn die reine krystallinische Säure des letzteren, die ebenfalls neben der Säurezahl auch hohe Verseifungszahlen lieferte, war völlig und ohne Rückstand in Petroläther löslich!

Meine Ergebnisse erhärtete ich noch durch Versuche, die ich in gleicher Weise mit aus Galipot hergestellter Pimarsäure, sowie mit aus amerikanischem Kolophonium isolierter Abietinsäure unternahm. Beide krystallinischen Säuren zeigten bei der Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen ähnliches Verhalten wie die Laricinolsäure; sie gaben — verseift und aus der Verseifungsflüssigkeit wiedergewonnen — dieselben Resultate wie vor der Verseifung.

2. Salze.

Zur Feststellung der Basizität benützte ich zunächst die Titrationsbefunde.

a) 1 g Säure direkt titriert, neutralisierte 6,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1326 K = 11,70%; die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt für das neutrale Kalisalz $C_{20}H_{29}KO_2$ = 11,47% K.

Somit entsteht bei der direkten Titration bei gewöhnlicher Temperatur das neutrale Kaliumsalz der Laricinolsäure.

b) 1 g Säure mit $\frac{n}{2}$ KOH im Überschuss auf kaltem Wege 24 Stunden lang verseift und mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurücktitriert, neutralisierte 9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1755 K = 14,93%.

c) 1 g Säure mit $\frac{n}{2}$ KOH im Überschuss auf heissem Wege 1 Stunde lang am Rückflusskühler verseift und mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurücktitriert, neutralisierte 11,60 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2262 K = 18,44%.

Digitized by Google

Für das Kalisalz $C_{20} H_{28} K_2 O_2$ berechnet, verlangt die Formel = 20,63% K.

Hiernach wäre es möglich, dass durch längere Berührung mit überschüssigem Kali ein zweites H-Atom in der Säure durch Kali ersetzt wird und ein basisches Salz entsteht.

In diesem Falle würde die Laricinolsäure Phenolcharakter besitzen und zwei Hydroxyle enthalten, da ihr nach der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nur 2 Sauerstoff-Atome zukommen, die entweder in Form einer Carboxylgruppe oder zweier Hydroxylgruppen gebunden sein können. Jedenfalls ist die Laricinolsäure keine Oxysäure, und wären die höheren Verseifungszahlen, wenn sie wirklich eine Carboxylgruppe besitzen sollte, dadurch zu erklären, dass sich beim Verseifen Alkali, — in irgend welcher Weise — vielleicht in Hydratform, anlagert, je nach Dauer und Temperatur der Verseifung. Letztere Annahme ist aber unwahrscheinlicher.

Zur weiteren Charakterisierung der Basizität stellte ich mehrere Salze der Laricinolsäure dar und hielt mich dabei an die Methoden, die frühere Autoren bei der Abietin- und Pimarsäure angewandt haben.

1. Saures Kaliumsalz.

Siewert und Mach erhielten durch Neutralisation einer alkoholischen Abietinsäurelösung mit einer ebensolchen von Kaliumhydroxyd ein saures Salz.

Ich löste 1 g Säure in 10 ccm Alkohol und gab tropfenweise verdünnte alkoholische Kalilauge zu, bis Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigte. Nach ungefähr 8 Tagen schieden sich aus der Lösung

Digitized by Google

blumenkohlartige Gebilde ab, die ich sammelte, zerrieb und im Trockenschrank, später im Vacuum über H_2SO_4 trocknete. 0,23 g Substanz im Platintiegel mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 verascht und bis zur Gewichtskonstanz mehrmals geglüht, ergab

$$0{,}0169\ K_2SO_4 = 0{,}00757\ K = 3{,}29\%\ K.$$

Das saure Salz der Zusammensetzung

$C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3C_{20}H_{30}O_2$ verlangt 3,12% K.

Es fanden:

Siewert für $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$		Mach für $C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3\,C_{19}H_{28}O_2$	
1.	2.	1.	2.
3,27	3,29% K	3,04	2,90% K
(berechn. 3,12%)		(berechn. 3,28%)	

Merkwürdigerweise erhielt also auch ich auf diese Weise ein saures Kalisalz, trotzdem doch die Säure, allerdings unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator, bei der direkten Titration bereits ein neutrales Salz lieferte. Diese Thatsachen finden nur durch die vielleicht verschieden grosse Empfindlichkeit der Indikatoren Erklärung, indem Lackmus eine dem Auge sichtbare scharfe Neutralisation nicht ermöglicht.

2. Neutrales Kaliumsalz.

Durch Kochen einer alkoholisch-ätherischen Säurelösung mit überschüssigem Kaliumkarbonat gelang es ebenfalls Siewert und Mach, ein neutrales Salz ihrer Säure zu erhalten.

Ich versetzte 2 g reine Säure und 0,5 g Kaliumkarbonat mit einem Gemisch von 25 ccm wasserfreien

Digitized by Google

Alkohol und 10 ccm Äther und kochte so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis sich die Hauptmenge des K_2CO_3 gelöst hatte; dies war nach ungefähr 15—16 Stunden geschehen.

Die wasserhelle, schwach alkalische Lösung stellte ich nach dem Filtrieren im Vacuum zur Krystallisation.

Etwa nach 14 Tagen zeigten sich bei Verdunstung des Lösungsmittels kleine spitze Nadeln, die sich zu Büschel vereinigten. Diese wurden gesammelt, getrocknet und ihr Gehalt an Kali wie vorher bestimmt. 0,4280 g Substanz lieferte

$$0{,}1077\ K_2SO_4 = 0{,}0482\ K = 11{,}26\%\ K.$$

Die Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt 11,47% K.

Ohne Zwang lässt sich hieraus feststellen, dass ein neutrales Salz vorlag.

3. Silbersalz.

Dieses gewann ich, indem einer alkoholischen Laricinolsäurelösung eine ebensolche von Silbernitrat im Überschuss zugesetzt und dann tropfenweise sehr verdünnte alkoholische Ammoniakflüssigkeit zugegeben wurde. Hierbei fiel das Silbersalz als feine, weisse, voluminöse Flocken aus, die ich sammelte, durch Auswaschen mit Wasser von überschüssigem $AgNO_3$ befreite und im Trockenschrank bei 70°—80° trocknete.

Am Licht zersetzt es sich und nimmt eine violette Farbe an, in Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht aber in einem geringen Überschuss von NH_3. 0,3378 g Substanz hinterliess beim Veraschen und starken Glühen bis zur Gewichtskonstanz im Porzellantiegel einen Rückstand von 0,0902 metall. Silber = 26,70% Ag.

Die Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt einen Gehalt von 26,22% Ag.

Digitized by Google

4. Calciumsalz.

Für die Darstellung des Calciumsalzes bereitete ich mir zunächst erst durch Lösen einer Menge Säure in wässrigem Ammoniak mittels Erwärmen eine verdünnte Ammoniumsalzlösung der Laricinolsäure, die ich dann mit Chlorcalciumlösung versetzte. Es fielen grosse, weisse, voluminöse Flocken aus, die gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen wurden, bis im Filtrat auf Zusatz von Ammoniumoxalat keine Trübung mehr entstand. Das Calciumsalz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

0,2696 g der getrockneten Substanz im Platintiegel mit konz. H_2SO_4 verascht und geglüht, ergaben

$$0{,}0602\ CaSO_4 = 0{,}0177\ Ca = 6{,}56\ \%\ Ca.$$

Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ bedingt einen Prozentgehalt von 6,23 % Ca.

5. Bleisalz.

Schliesslich gewann ich noch das Bleisalz durch Ausfällen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung. Es setzte sich ebenfalls in weissen voluminösen Flocken zu Boden, die ich abfiltrierte, mit Wasser auswusch, bis H_2SO_4 das Filtrat nicht mehr trübte, und trocknete. Das Bleisalz war unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther.

0,3094 g Substanz lieferte im Porzellantiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht 0,0778 Pb, als

$$0{,}1140\ PbSO_4 \text{ bestimmt, } = 25{,}14\ \%\ Pb.$$

Für die Formel

$(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ berechnet $= 25{,}44\ \%\ Pb.$

Wie aus den Ergebnissen der Salzbildung ersicht-

Digitized by Google

lich, verhält sich die Laricinolsäure gegen Metalloxyde wie eine einbasische Säure.

Wegen des geringen Gehaltes des Lärchenterpentin an Laricinolsäure musste ich bei der Darstellung von Salzen natürlich sparsam mit derselben umgehen und verbot mir daher die Ausbeute, von jedem Salz mehrere Metallbestimmungen auszuführen. Aus dem gleichen Grunde war es mir auch nicht möglich, Krystallisationsversuche mit den Salzen vorzunehmen, wobei allerdings die Unlöslichkeit in Wasser und die nur teilweise Löslichkeit in Aether und Alkohol ausserdem hinderlich gewesen wären.

Weitere Versuche.

1. Nachweis von Methoxyl.

Da Bamberger und Landsiedl im Überwallungsharz der Lärche und dem daraus krystallinisch erhaltenen Lariciresinol Methoxylgruppen nachgewiesen haben, wandte ich das Zeisel'sche Verfahren nochmals bei dem krystallisierten Produkt des frischen Lärchenterpentins — der Laricinolsäure — an, obwohl der Lärchenterpentin selber dabei ein negatives Resultat ergeben hatte. Ich kochte wohl eine Stunde lang 1 g Säure mit Jodwasserstoffsäure im Ölbade, aber nicht die geringste Trübung der vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung trat ein. Die Laricinolsäure besitzt also keine Methoxylgruppe.

Es schien überhaupt, als ob die Krystalle durch das anhaltende Kochen mit HJ gar keine Veränderung erleiden, von dieser weder angegriffen noch zersetzt werden.

Ich filtrierte die Krystalle ab, wusch sie von anhaftender HJ, trocknete und krystallisierte sie aus Al-

Digitized by Google

kohol um. Die wiedergewonnene Laricinolsäure besass den alten Schmelzpunkt 147°—148°, war somit nicht verändert.

2. Acetylierungsversuch.

Zum Nachweis von Hydroxylgruppen in der Laricinolsäure erhitzte ich 2 g derselben mit einer gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureanhydrid in einem trockenen mit Steigrohr versehenen Kölbchen 4 Stunden lang über freier Flamme. Die Lösung war zunächst farblos, nahm aber beim Kochen allmählich eine gelbe Färbung an.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die über dem ungelöst gebliebenen Natriumacetat stehende Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt in Form öliger Tropfen abschied, die sich beim Stehen zu einer zähen hellgelben Harzmasse vereinigten und zu Boden setzten. Nach mehrfachem Dekantieren mit warmem Wasser zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure wurde diese Harzmasse fest. Ich löste sie, um die freie Essigsäure völlig abzutrennen, in Aether, schüttelte mit 1 $^0/_{00}$iger Sodalösung aus und trug die wässerige Schicht in mit HCl angesäuertes Wasser, um mich zu überzeugen, ob die Soda ausserdem Harzsäure in unveränderter oder veränderter Form mit aufgenommen hatte. Beim Eintragen fiel denn auch ein reichlicher Niederschlag weisser Harzsäureflocken aus. Ich schüttelte die ätherische Schicht nochmals mit 1 $^0/_{00}$iger Sodalösung aus, erhielt aber beim Zerlegen derselben keine weitere Fällung. Die ätherische Schicht, von welcher der Äther vorsichtig abgezogen wurde, hinterliess keinen beachtenswerten Rückstand.

Den mittels HCl aus der Sodalösung erhaltenen Niederschlag sammelte ich, wusch und trocknete ihn

Digitized by Google

zwischen Fliesspapier. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob das vorliegende Pulver unangegriffene ursprüngliche Harzsäure war, oder vielleicht doch ein Acetylderivat vorlag. Ein Teil des Pulvers wurde deshalb einige Minuten mit verdünnter Kalilauge gekocht, um eventuell Essigsäure abzuspalten. Die Lösung versetzte ich zur Abscheidung der Harzsäure und Freimachung der Essigsäure mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, filtrierte die ausgeschiedenen Flocken ab und destillierte zur Isolierung der Essigsäure im Fraktionskölbchen 3—4 g des Filtrates über. Das Destillat verhielt sich aber gegen die Eisenchlorid-, Essigäther- und Kakodyl-Reaktion vollkommen indifferent.

Den übrigen Teil des Pulvers versuchte ich durch Lösen in Alkohol wieder krystallinisch zu erhalten, was auch teilweise gelang, indem neben kleinen gelblichen Harztröpfchen auch Krystallblättchen beim Verdunsten der Lösung restierten. Eine partielle Zersetzung hatte also infolge des andauernden Erhitzens stattgefunden. Die sorgtältig abgetrennten Krystalle, über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet, schmolzen bei 147°; es lag also unveränderte Laricinolsäure vor.

Dass demnach eine Acetylierung der letzteren nicht geglückt ist, überrascht nicht besonders, da fast alle von Tschirch und seinen Schülern bis jetzt isolierten Resinolsäuren sich unter den verschiedensten Versuchsbedingungen und trotzdem oft mit ziemlicher Sicherheit Hydroxylgruppen darin anzunehmen waren, überhaupt nicht oder schwer acetylieren liessen. Nur bei ganz wenigen ist es gelungen.

3. Esterificierungsversuch.

In der Litteratur finden sich an verschiedenen Stellen Angaben, nach welchen zuweilen die krystalli-

Digitized by Google

nische Säure gewisser Koniferenharze in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Salzsäuregas in eine isomere Modifikation überführt werden kann. Teils deswegen, um diesen Versuch auch bei der Laricinolsäure auszuführen, teils aber auch, um gleichzeitig festzustellen, ob vielleicht auf diese Weise ein krystallisierender Ester zu erhalten ist, unternahm ich folgenden Versuch:

2 g krystallisierte Säure wurden in 100 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet. Es fand reichliche Absorption von Chlorwasserstoff statt, doch blieb die Flüssigkeit dabei wasserhell.

Nachdem die Lösung gesättigt war, und das Salzsäuregas dieselbe in Blasen unabsorbiert passierte, unterbrach ich den Versuch und liess die klare Flüssigkeit im verschlossenen Gefäss einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Aber auch nach dieser Zeit war keine krystallinische Abscheidung zu bemerken.

Um eine verseifende Wirkung von eventuell sich bildender freier Salzsäure zu verhindern, goss ich nun die Lösung in kaltes Wasser ein, wobei sich das Reaktionsprodukt als weisse Flocken abschied. Diese wurden gesammelt, gewaschen, ohne Anwendung von Wärme getrocknet und durch Auflösen in Alkohol zur Krystallisation gebracht.

Schon nach mehreren Tagen liess die schwach gelbliche Lösung die charakteristischen spitzen Blättchen auskrystallisieren, die nach wiederholtem Umkrystallisieren und Trocknen über H_2SO_4 im Vacuum den Schmelzpunkt bei 147°—148° ergaben.

Somit war die Laricinolsäure in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure weder in eine isomere Modifikation überführt, noch esterificiert worden.

Digitized by Google

Fasst man alles Gesagte über die krystallinische Säure des Lärchenterpentin zusammen, so ergiebt sich sofort, dass sie in mancher und naher Beziehung zu der Abietin- und Pimarsäure früherer Autoren steht. So besitzt sie zum Beispiel einesteils die Krystallform der Abietinsäure, anderenteils die elementare Zusammensetzung der Pimarsäure, unterscheidet sich aber von beiden durch ihren Schmelzpunkt, ihre optische Inaktivität u. s. f. Infolgedessen war es natürlich nicht möglich, für sie einen der beiden früheren Namen beizubehalten, und wurde sie daher, wie schon anfangs erwähnt, als Laricinolsäure bezeichnet.

---

b) α- und β-Larinolsäure.

Da der Lärchenterpentin bis über 60% an Soda gehende Harzsäure enthält, aber nur etwa 2—3 g davon krystallinischer Natur sind, liegt es sehr nahe, dass amorphe Säure den Hauptbestandteil ausmacht.

Um zu dieser zu gelangen, wurden die Auflösungen der Rohsäure, die selbst nach monatelangem Stehen keine Krystalle von Laricinolsäure mehr ergaben, sondern nur noch braungelbe zähe Harzmassen und Harztröpfchen ausschieden, zur Lösung der letzteren mit Alkohol verdünnt und filtriert.

Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser konnte die amorphe Harzsäure als flockige Abscheidung erhalten werden. Ich unterliess dies aber und versuchte vorher durch Blei eine Trennung herbeizuführen.

Zu diesem Zweck versetzte ich die gelbgefärbte Harzsäurelösung solange mit alkoholischer Bleiacetatlösung, bis eine Probe der vom entstehenden harzsauren

Digitized by Google

Bleiniederschlag abfiltrierten Flüssigkeit auf weiteren Zusatz nicht mehr getrübt wurde.

Nach eintägigem Stehen filtrierte ich den Niederschlag ab und prüfte das Filtrat nochmals mit alkoholischer Bleiacetatlösung. Es blieb klar, gab aber auf Zusatz von Wasser eine flockige Harzsäureabscheidung zum Zeichen, dass Bleiacetat nur einen Teil der Harzsäure ausgefällt hatte, und vielleicht eine Trennung derselben in zwei verschiedene Säuren dadurch möglich ist, indem die eine durch Blei fällbar, die andere nicht fällbar wäre.

Niederschlag und Filtrat, die nun beide Harzsäuren — auf die beschriebene Weise getrennt — enthalten, behandelte ich je für sich zur Isolierung derselben und Bestimmung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften wie folgt:

1. Der gesammelte Niederschlag von harzsaurem Blei wurde zunächst mit Alkohol mehrmals gedeckt und gewaschen, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst und portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Es bildete sich unlösliches Bleisulfat, das zu Boden fiel, während die Harzsäure in Lösung blieb. Letztere filtrierte ich ab und goss sie in salzsäurehaltiges Wasser unter Umrühren ein, wobei sich die Harzsäure in gelblichweissen Flocken ausschied. Diese, gesammelt und gewaschen, wurde zu ihrer Reinigung in Äther gelöst, mit 1%iger Sodalösung ausgeschüttelt, mit verdünnter HCl zurückzerlegt, abermals gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet.

2. Das vom Bleiniederschlag abfliessende Filtrat, welches durch Bleiacetat keine Trübung mehr erfuhr, versetzte ich tropfenweise mit verdünnter Schwefel-

Digitized by Google

säure, wodurch das überschüssige Blei als $PbSO_4$ in kleinen weissen Flocken ausfiel, während die Harzsäure gelöst blieb. Das $PbSO_4$ wurde abfiltriert und die Harzsäurelösung in destilliertes Wasser eingetragen. Die im Überschuss zugesetzte H_2SO_4 bewirkte eine flockige Abscheidung der Harzsäure im Wasser. Sie wurde gesammelt, gewaschen und ebenso wie die aus dem Bleiniederschlag isolierte Säure durch Ausschütteln mit 1%iger Sodalösung gereinigt und schliesslich getrocknet.

Beide Säuren stellten in trockenem, reinem Zustand ein weisses, amorphes Pulver dar. Ich nannte die amorphe Harzsäure des Lärchenterpentin Larinolsäure und unterschied den durch Blei fällbaren Teil derselben als α-Larinolsäure von dem nicht fällbaren als β-Larinolsäure.

In ihrer Löslichkeit unterscheiden sich α- und β-Larinolsäure fast gar nicht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Lösungsmittel.	α-Larinolsäure.	β-Larinolsäure.
Äther	löslich	löslich
Äthylalkohol	„	„
Methylalkohol	„	„
Amylalkohol	„	„
Chloroform	„	„
Aceton	„	„
Eisessig	„	„
Essigäther	„	„
Benzol	„	„
Toluol	„	„
Terpentinöl	„	„
Schwefelkohlenstoff	„	„
Tetrachlorkohlenstoff	„	„
Petroläther	fast völlig lösl.	zum Teil lösl.

Digitized by Google

α- und β-Larinolsäure schmelzen unter 100°; erstere beginnt unter Braunfärbung bei 75° zu schmelzen und ist völlig geschmolzen schon bei 80°—81°, letztere fängt bei 80° an und ist völlig flüssig bei 85°—86°. Beide Säuren drehten in 5%iger alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nicht, sie waren ebenfalls optisch inaktiv.

Bei den Reaktionen verhielten sie sich folgendermassen:

1. Liebermann'sche Reaktion.

α-Larinolsäure: kirschrot—violett—blau—stumpfrot—bräunlich—gelbgrünlich.

β-Larinolsäure: ebenso.

2 Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.

α-Larinolsäure: Chloroform = farblos, Schwefelsäure = rotbraun mit Fluorescenz.

β-Larinolsäure: ebenso.

3. Salkowsky'sche Reaktion.

Tropfenfärbung des Chloroforms beider Säuren tritt nicht ein.

4. Mach'sche Reaktion.

α-Larinolsäure: Rückstand rötlich—schmutziggrün.

β-Larinolsäure: ebenso.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanzen ergab:

1. α-Larinolsäure

1. 0,1764 g verbrannte zu 0,5107 CO_2 und 0,1542 H_2O
2. 0,1776 g „ „ 0,5130 „ „ 0,1540 „
3. 0,1730 g „ „ 0,5011 „ „ 0,1530 „

Daraus ergiebt sich in % gefunden:

	1.	2.	3.	i. Mittel
C =	78·95	78·77	78·99	78·90
H =	9·71	9·63	9·82	9·72

Digitized by Google

2. β-Larinolsäure

1. 0,1662 g verbrannte zu 0,4793 CO_2 und 0,1438 H_2O
2. 0,1832 g „ „ 0,5287 „ „ 0,1609 „

Daraus folgt in %:

	1.	2.	i. Mittel
C =	78·65	78·70	78·67
H =	9·61	9·75	9·68

Die aus den Resultaten ersichtliche, geringe Differenz beider Säuren in Bezug auf Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liess auf gleiche prozentische Zusammensetzung schliessen, und stellte ich daher die gemeinsame Formel $C_{18}H_{26}O_2$ auf.

	α-Larinolsäure i. Mitt. gefd.	β-Larinolsäure i. Mitt. gefd.	für $C_{18}H_{26}O_2$ berechn.
C =	78·90	78·67	78·83 %
H =	9·72	9·68	9·49 %

Ausserdem zog ich noch folgende drei Formeln in Betracht, die zum Vergleich hier ebenfalls Platz finden:

	$C_{18}H_{28}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{19}H_{30}O_2$
C =	78·26	79·16	78·62 %
H =	10·15	9·73	10·34 %

Salze stellte ich von den amorphen Säuren nicht dar, ich bestimmte nur Säure- und Verseifungszahlen, um auch in dieser Hinsicht ihr Verhalten kennen zu lernen und berechnete aus den Titrationsergebnissen das neutrale Kalisalz für die in Betracht kommende Formel.

α-Larinolsäure.

1. direkt titriert.

1 g brauchte 7,10 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 198,80 S.-Z. d.

Digitized by Google

2. 24 Std. kalt verseift.

1 g brauchte 8,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 238,00 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g brauchte 11,30 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 316,40 V.-Z. h.

β-Larinolsäure.

1. direkt titriert.

1 g brauchte 7,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 196,00 S.-Z. d.

2. 24 Std. kalt verseift.

1 g brauchte 8,60 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 240,80 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g brauchte 10,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 302,40 V.-Z. h.

Also auch die Ergebnisse bei den amorphen Säuren lassen, wie zu erwarten war, deutlich erkennen, dass Säure- resp. Verseifungszahlen je nach Art und Dauer des einwirkenden Kali steigen.

1 g α-Larinolsäure neutralisierte 7,10 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1384 K = 12,15 % K.

1 g β-Larinolsäure neutralisirte 7,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1287 K = 12,01 % K.

Die aufgestellte Formel $C_{18} H_{26} O_2$ verlangt für ihr neutrales Kalisalz $C_{18} H_{25} KO_2$ = 12,50 % K.

Durch diese gut übereinstimmenden Werte dürfte die angenommene Formel $C_{18} H_{26} O_2$ Bestätigung finden.

Überblickt man die bei der Untersuchung von α- und β-Larinolsäure erhaltenen Resultate, so fällt sofort die

Digitized by Google

grosse Ähnlichkeit beider auf. Die gleiche elementare Zusammensetzung, die nahe aneinanderliegenden Schmelzpunkte, das gleiche Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Drehungsvermögen, Farbenreaktionen, Säure- und Verseifungszahlen lassen es fast zweifelhaft erscheinen, ob wirklich zwei verschiedene Säuren vorliegen. Vielleicht sind α- und β-Säure nicht nur isomer, sondern sogar identisch miteinander und charakterisieren sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei, indem die amorphe Harzsäure nur teilweise oder unvollständig durch Bleiacetat ausgefüllt wird.

Aus diesem Grunde wurden die getrennten Säuren als α- und β-Larinolsäure bezeichnet und nur dadurch von einander unterschieden.

Bemerken möchte ich hier noch, dass die amorphe Larinolsäure des Lärchenterpentin mit der Pininsäure Unverdorbens in Beziehung zu bringen ist. Letzterer erkannte schon sehr richtig, dass oft amorphe Harzsäure den Hauptbestandteil verschiedener Koniferenharze bildet, er nannte sie Pininsäure. Maly hat daher unrecht, wenn er diese überhaupt streichen will und sie als „unreine Abietinsäure“ bezeichnet.

II. Resen.

Als letzter Rückstand der ätherischen Auflösung des Lärchenterpentin, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit Soda- und Kalihydratlösung erschöpft, der Äther abgezogen und die Hauptmenge des leichtflüchtigen ätherischen Öles, über welches ich im nächsten Kapitel berichte, durch Behandeln mit heissem Wasserdampf überdestilliert ist, bleibt ein gelber, zäher Harzkörper übrig, der seinen Eigenschaften nach zur Klasse der Resene zu zählen ist. Derselbe gab, wie schon ge-

Digitized by Google

sagt, bei gewöhnlicher Temperatur nichts mehr an Kali ab und wurde deshalb zu seiner weiteren Prüfung mehrmals längere Zeit mit wässerigem Kalihydrat gekocht; doch ohne Erfolg, er zeigte sich auch in der Hitze gegen Kali völlig indifferent. Die abfiltrierte Verseifungsflüssigkeit gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keine Abscheidung zum Zeichen, dass eine Verseifung resp. Spaltung nicht eingetreten war.

Nachdem die Resistenz des Körpers gegen Kali festgestellt, richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich darauf, das dadurch identifizierte Resen in fester und analysenreiner Form zu erhalten. Dazu war vor allem nötig, den noch hartnäckig am Harz hängenden Teil des ätherischen Öles zu entfernen, zu welchem Zwecke ich zunächst die Destillation mit heissem Wasserdampf viele Wochen — wohl $^1/_4$ Jahr — fortsetzte. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass sich das Harz mit dem Wasser im Kolben beim Abkühlen d. h. bei Unterbrechung der Destillation gewissermassen emulgiert und eine froschlaichartige, dickflüssige Masse bildet. Durch kräftiges Schütteln derselben scheidet sich das mechanisch eingeschlossene Wasser aus und das Harz ballt zu einem Klumpen zusammen. Diese merkwürdige Eigenschaft ist, wie mir Prof. Tschirch mitteilte, auch bei anderen Harzprodukten mehrfach beobachtet worden.

Allmählich wurde der Rückstand etwas fester, die schon so wie so kleine Menge des übergehenden Öles verringerte sich, aber immer noch waren in der Vorlage auf dem Wasser schwimmende Öltröpfchen wahrzunehmen, die allerdings sofort an der Luft verharzten.

Um das Übertreiben der jedenfalls aus hochsiedenden Terpenen bestehenden Anteile zu beschleunigen, versuchte ich unter Zusatz von Kali zu destillieren. Dies

Digitized by Google

brachte einigen Vorteil, die froschlaichartige Bildung des Harzes verlor sich, und an deren Stelle traten kleine feste Harzkügelchen, die sich beim Abkühlen zu Boden setzten und vereinigten. Nach einer beinahe vierwöchentlichen Behandlung in dieser Weise lag ein Harzkuchen vor, der sich wohl einigermassen mit dem Messer schneiden, aber durchaus nicht brechen oder zerreiben liess und schon bei Handwärme zähflüssig wurde.

Da voraussichtlich eine Trennung — wenn überhaupt möglich — durch Destillation mittels heissen Wasserdampfes selbst unter Zugabe von Kali viel zu lange Zeit in Anspruch nehmen würde, suchte ich im wiederholten Ausfällen einer alkoholischen Resenlösung in angesäuertes Wasser besseren und schnelleren Erfolg.

Der Rückstand gab mit Alkohol eine völlig klare, gelbgefärbte Lösung, die ich nach dem Filtrieren in mit HCl schwach angesäuertes Wasser eingoss. Unter milchiger Trübung der Flüssigkeit schied sich ein Teil des Resens auf der Oberfläche ab. Ich erwärmte zur Verjagung des die Trübung verursachenden Alkohols auf dem Wasserbade, wobei sich die wässrige Flüssigkeit mehr und mehr klärte und das Resen als hellgelbe durchsichtige, ziemlich feste Masse abschied. Ich wiederholte dieses Verfahren mehrmals, doch ohne den gewünschten Erfolg: die rückständige Harzsubstanz war wohl fester, aber nicht zerreiblich geworden. Letzteres zu erreichen, gelang auch nicht nach längerem Erwärmen des Resens für sich auf dem Wasserbade, im Trockenschranke und unverdecktem Stehenlassen bei sehr kühler Temperatur.

Überhaupt wurden Trennungsversuche dadurch erschwert und unmöglich gemacht, indem das Resen in allen üblichen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Chloro-

Digitized by Google

form, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol u. s. f. völlig löslich war.

Zuletzt unternahm ich noch eine trockene Destillation — wenn auch mit wenig Hoffnung —; ich versuchte das Resen unzersetzt durch gelindes Erhitzen unter Ausschluss der Luft von den hochsiedenden Terpenen zu trennen.

Ein Teil wurde in einer Retorte, durch welche ein kontinuierlicher Kohlensäurestrom geleitet war, allmählich erhitzt, aber schon in die erste Vorlage ging neben einem gelblichen nach Terpenen riechenden Harzöl eine verhältnismässig grosse Menge Essigsäure über, infolge ihres stechenden Geruchs erkenntlich. Ich schüttelte mit Wasser aus und identifizierte sie durch die Eisenchlorid- und Essigäther-Reaktion.

Beim weiteren Erhitzen im CO_2-Strom destillierte zunächst noch gelbes, dickes Harzöl über, später aber zähes und braungefärbtes, stark nach theerigen Zersetzungsprodukten riechendes Harz. Der Rückstand in der Retorte wurde nach Beginn der Destillation zwar bald fest, färbte sich aber braun, nach und nach dunkelbraun, braunschwarz und schliesslich schwarz. Demnach war durch eine trockene Destillation das Resen — unzersetzt — nicht von den höher siedenden Terpenen zu trennen.

Nach Ansicht Prof. Tschirch liegen hier vielleicht Polyterpene vor, die nur schwer vom eigentlichen Harzkörper zu trennen sind und den Übergang der Terpene zu den Terpenharzen bilden.

Übrigens stimmen die hier erhaltenen Resultate auch mit denen Unverdorbens überein, indem letzterer sagt: „Der venetianische Terpentin von Pinus Larix enthält neben leichtflüchtigen ein schwerflüchtiges Öl, das sehr hartnäckig an die Harze gebunden ist, eine sehr grosse

Digitized by Google

Menge Wasser gebraucht, um überzudestillieren und doch nicht gänzlich durch Destillation entfernt werden kann."

Da das schliesslich restierende Resen ohne Zweifel kein reiner Körper war, wurde von einer Elementaranalyse abgesehen.

Immerhin war die Identität desselben durch sein resistentes Verhalten gegen Kali nachgewiesen. Die Ausbeute betrug ca 15%.

Das Lärchenharz-Resen oder Laricoresen, wie ich es bezeichnen will, besass eine schön hellbraune Farbe mit gelbgrünlicher Fluorescenz, war völlig durchsichtig ohne wahrnehmbaren Geruch und in allen Lösungsmitteln löslich, auch in wässrigem Harzkali. Obwohl bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest, erweichte es sofort bei der geringsten Erwärmung.

III. Ätherisches Öl.

Das ätherische Öl des Lärchenterpentin befindet sich in der durch Ausschütteln mit Sodalösung erschöpften ätherischen Harzlösung. Es wurde von dem ihn begleitenden, gegen Kali indifferenten Harzkörper durch Destillation mit heissem Wasserdampf getrennt, nachdem der Äther bei gelinder Wärme abgezogen war.

Bezüglich des Gehaltes an ätherischem Öl finden sich in der Litteratur des Lärchen-Terpentin verschiedene Angaben. Flückiger[1]) zum Beispiel giebt an, dass derselbe bis ungefähr 1/4 seines Gewichts ätherisches Öl enthalte, fand aber selbst in einer Probe von richtiger Konsistenz nur 14,8 % Öl. Berg[2]) schätzt den Gehalt auf 18—25%.

---

[1]) Pharmakog. d. Pflanzenr. (1867) S. 72.

[2]) Pharm. Warenkd. S. 576—77.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Prozentgehaltes der zur Untersuchung dienenden Sorte unterwarf ich 200 g derselben der Destillation mit Wasserdampf, und war die Hauptmenge des leichtflüchtigen Öles bereits nach 5—6 Stunden in die Vorlage übergetrieben. Ich setzte die Destillation aber noch ca 10—12 Stunden fort, sammelte die verschiedenen Vorlagen im Scheidetrichter und trennte das mit überdestillierte Wasser ab. Über Chlorcalcium getrocknet, betrug die Ausbeute aus 200 g Balsam 31 g Öl, und ist demnach der Gehalt an leichtflüchtigem Öl auf ca 15,5—16% zu berechnen.

Nach Verlauf der 18stündigen Destillation war jedoch das Öl nicht völlig übergetrieben, bei weiterer Behandlung des Rückstandes mit Wasserdampf zeigten sich fortwährend noch in der Vorlage auf dem Wasser schwimmende kleine Öltröpfchen, die allerdings sehr bald verharzten — meist schon in der Vorlage — und zähe Konsistenz annahmen.

Dieselbe Entdeckung machte übrigens schon Berzelius, der in einem alten Balsam ein aus zwei Ölen bestehendes ätherisches Öl wahrnahm.

Soweit ich die bei fortgesetzter Destillation erhaltene Menge schwerflüchtigen Öles beurteilen kann, beträgt diese doch mehrere Gramm, so dass der Gesamtgehalt des Lärchenterpentins an Öl auf 20—22% zu schätzen ist.

Die ätherischen Öle der Koniferenharzprodukte sind unter dem Namen Terpentinöle allgemein bekannt, und dürfte sich auch das der Lärche von denen anderer Terpentinsorten in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nur wenig unterscheiden.

Die Terpentinöle bestehen, wie viele Untersuchungen gelehrt haben, meist aus mehreren Kohlenwasserstoffen von gleicher Zusammensetzung, denen die gemeinsame

Digitized by Google

Formel $C_{10}H_{16}$ zukommt. Sie werden als Terpene bezeichnet und bedingen somit den für Koniferenharze gebräuchlichen Namen „Terpenharze". Als wichtigste davon sind zu nennen:[1]) Terebenten, Terebentilen, Pinen, Paraterebenten, Limonen, Australen, Terecamphen, Camphen, Dipenten, Silvestren etc. Alle diese Terpene besitzen, wie schon gesagt, die gleiche Formel $C_{10}H_{16}$ und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Siedepunkt, durch das Rotationsvermögen und spezifische Gewicht, auch durch ihren verschiedenen Geruch.

Das frisch destillierte, über $CaCl_2$ getrocknete Lärchen-Terpentinöl bildet eine farblose, wasserhelle, dünnflüssige und leichtbewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Terpentinölgeruch, nicht besonders angenehm riechend, aber etwas an Muskat und Lavendel erinnernd. Bei auffallendem Lichte ist es schwach lichtbrechend und erscheint fluorescierend, sein Geschmack ist aromatisch und kräftig, ein wenig brennend. Das spezifische Gewicht betrug bei 15° 0,872, der Siedepunkt schwankte zwischen 150° und 190°. Die Hauptmenge ging bei 157° über. Das Öl war in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, Holzgeist, Äther, Chloroform, Toluol, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff u. s. w. klar mischbar; nach Flückiger[2]) dreht es die Polarisationsebene nach links.

In frischem Zustande verhielt es sich gegen Lackmus neutral, welche Eigenschaft es selbst nach monatelangem Aufbewahren in einer mit Glasstöpsel luftdicht verschlossenen Flasche behielt, ebenso dabei seine Farbe nicht änderte.

---

[1]) Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe.

[2]) Pharm. d. Pflanzenr. (1883) S. 68.

Digitized by Google

Nach kurzem Stehen an der Luft aber färbte es sich unter teilweiser Verdunstung bald gelblich und rötete Lackmus schwach. Diese saure Reaktion ist auf die durch den atmosphärischen Sauerstoff bewirkende Zersetzung zurückzuführen, indem sich kleine Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, bei längerem Stehen dann harzige Produkte bilden. An der Luft verflüchtigt sich das Öl ziemlich rasch und hinterlässt schliesslich eine verhältnismässig geringe Menge einer harzigen Masse von zäher Konsistenz und gelblicher Farbe.

Auf diese Thatsache, dass sich das Terpentinöl an der Luft ozonisiert, d. h. durch Sauerstoffaufnahme verharzt, gründet sich ja die vielfach erörterte Annahme, dass die Koniferenharze oder „Terpenharze" Oxydationsprodukte der betreffenden ätherischen Öle oder „Terpene" sind.

In der That sind denn auch nahe Beziehungen der beiden Körperklassen zu einander durch mannigfache Untersuchungsergebnisse erwiesen und dargelegt worden, worauf ich schon in der Einleitung ausführlich zu sprechen gekommen bin.

D. Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Vorliegende Untersuchung des Lärchenterpentin hat folgendes ergeben:

1. Derselbe besteht aus:

a) freien Harzsäuren, von denen die eine, der kleinere Anteil, krystallinischer, die Hauptmenge aber amorpher Natur ist.

Ersterer, der krystallisierenden Laricinolsäure, kommt die Formel $C_{20} H_{30} O_2$ zu; sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure und ähnelt in vieler Be-

Digitized by Google

ziehung der in anderen Koniferenharzen aufgefundenen Abietinsäure und Pimarsäure.

Die amorphe Harzsäure, welche den Hauptbestandteil des Terpentins ausmacht, lässt sich durch Behandeln mit Blei in zwei isomere Säuren, α- u. β-Larinolsäure, trennen, indem sie in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nur teilweise ausgefällt wird. α- u. β-Larinolsäure erscheinen aber, ihrem Verhalten nach zu urteilen, als identisch mit einander und charakterisieren sich wahrscheinlich nur durch ihr differentes Verhalten gegen Blei. Sie besitzen die gemeinsame Formel $C_{18} H_{26} O_2$ und zeigen mit dem krystallisierten Produkt mannigfache Übereinstimmung.

b) einem resenartigen Körper — Laricoresen —, welcher sich gegen Kali völlig indifferent verhält, aber infolge des hartnäckig anhängenden Öles nicht rein zu erhalten war.

c) ätherischem Öl, dessen hauptsächlicher Anteil leichtflüchtig ist und sich von den anderen Terpentinölen wenig unterscheiden dürfte, dessen übriger Teil aber schwerflüchtig und vom eigentlichen Harzkörper unvollkommen oder doch nur sehr schwierig zu trennen ist; es liegen hier jedenfalls hochsiedende Terpene, vielleicht Polyterpene, vor, die leicht verharzen.

2. Ferner enthält der Terpentin noch wenig Bernsteinsäure, die entweder frei oder als Ester im Harz vorkommt, möglicherweise auch zum Teil erst bei der trockenen Destillation gebildet wird, — Bitterstoff und Farbstoff, sowie geringe Mengen verunreinigender Substanzen neben etwas Wasser.

3. Der Terpentin von Larix decidua ist esterfrei; die Säure- und höheren Verseifungszahlen gründen sich auf das eigentümliche Verhalten der Harzsäure, je nach

Digitized by Google

Art und Dauer der Einwirkung von Alkali, mehr oder weniger davon zu binden.

4. Die isolierten Harzsäuren lassen durch verschiedene, charakteristische und sehr ähnliche Farben-Reaktionen Beziehungen zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) erkennen.

100 Teile der Droge sind zusammengesetzt aus:

Soda-lösl. Teil 60—64 %	Laricinolsäure		4—5 %
	α- u. β-Larinolsäure (in gegenseitig wechselnden Mengen)		55—60 %.
Soda-unlösl. Teil 34—38 %	Äther. Öl 20—22 %	leichtflücht.	15—16 %
		schwerflücht.	5—6 %
	Laricoresen		14—15 %.
Spuren Bernsteinsäure			0,1—0,12 %
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser u. verunreinig. Substz.			2—4 %.

Digitized by Google

III. Teil.

Strassburger oder Weisstannen-Terpentin.

A. Rohmaterial.

Terebinthina argentoratensis s. alsatica, Strassburger oder vogesischer Terpentin ist der Harzbalsam der Weiss-, Edel- oder Silbertanne = Abies pectinata DC., (Abies excelsa Lk., Pinus Abies Dur., Pinus pectinata Lam. oder Pinus Picea L.) zur Familie der Abietineen und zur Klasse der Koniferen gehörig.[1])

Obgleich die Weisstanne sich fast überall auf dem europäischen Festlande findet und in den Gebirgswäldern sogar oft ausgedehnte geschlossene Bestände bildet, wird ihr Terpentin — wie schon in der Einleitung erwähnt[2]) von jeher hauptsächlich nur in den Vogesen gesammelt. — Infolge der Schwierigkeit des Einsammelns und des dadurch bedingten hohen Preises (wohl dreimal so teuer als Lärchen-Terpentin) ist er vom Drogen-Markt so ziemlich verschwunden und wird höchst selten noch gehandelt. Er findet kaum technische Verwendung und gilt als pharmazeutische Spezialität.

Im Parenchym der Mittelrinde befinden sich mehrere Reihen grosser Balsamgänge,[3]) welche durch Ansammlung des Harzsaftes allmählich so erweitert werden, dass sie auf der äusseren Rinde als blasige Auftreibungen

[1]) Morel, Pharm. Journ. VIII (1877) S. 21.
[2]) Flückiger, Pharm. d. Pflanzenr. (1883) S. 70.
[3]) Mathieu, Flore forestière (1877) S. 460.

Digitized by Google

hervortreten. Dies ist besonders leicht an der glatten, jüngeren Rinde zu bemerken, und lassen diese Harzbehälter beim geringsten Stich oder Schnitt ihren Inhalt ausfliessen. Am besten sammelt man den Terpentin von Bäumen mittleren Alters, da die zu sogenannten Harzbeulen erweiterten Harzkanäle der Rinde nicht sehr frühe auftreten und dann nur erst wenig Harz enthalten, später aber infolge Borkebildung abgeworfen werden.

Zur chemischen Untersuchung gelangten mehrere für diesen Zweck besonders gesammelte Sorten verbürgt sicherer Herkunft, was von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für die Arbeit war; denn schon Ducommun weist auf die schwierige Beschaffung des echten Balsams hin.

Zunächst kam ein Rohprodukt in Betracht, das schon früher von Dr. Aweng, Besitzer der Storchen-Apotheke in Barr (Elsass) für das pharmaceutische Institut gesandt worden war und sich durch völlige Klarheit, hellgelbe Farbe und äusserst angenehmen Geruch auszeichnete. Aus dem Elsass verschrieb Prof. Tschirch ausserdem noch ein neues Ausgangsmaterial, das ebenfalls Dr. Aweng in dankenswerter Weise besorgte und durch die Firma Günther & Scheer in Colmar von Apotheker Kritter in Orbeis (Orbey, Ober-Elsass) bezog. Dieser Terpentin unterschied sich vom ersteren nur durch seine dunklere Farbe.

Schliesslich prüfte ich noch zwei Proben Tannenterpentin, von denen die eine Prof. v. Vogl in Wien freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, die andere aber aus Pergine von der „Farmacia Crescini" dem von dort bezogenen Lärchenterpentin beigefügt worden war.

Alle vier Sorten zeigten bei der chemischen Verarbeitung keine nennenswerten Unterschiede zum Beweise dafür, dass wirklich echte Tannenterpentine vorlagen.

Digitized by Google

Die Gewinnungsweise des Strassburger Terpentins im Elsass betreffend, sandte Herr Dr. Aweng folgenden autentischen Bericht:

„Vor 30 Jahren wurde der Strassburger Terpentin, das Beulenharz, wie es die Waldarbeiter nennen, noch regelmässig von den Bewohnern der armen Gebirgsdörfer gesammelt. Das Harz befindet sich in erbsen- bis bohnengrossen Harzbehältern in der Rinde, die wie kleine Beulen erscheinen; daher auch der Name Beulenharz. Die beste Ausbeute liefern Bäume im Alter von 25—50 Jahren, von einer Grösse zwischen 8 und 15 m. Bei älteren Bäumen sind die Beulen, wohl infolge Borkenbildung, wenigstens am unteren Teile des Stammes verschwunden.

Der Sammler war mit einer Blechflasche versehen, die er sich umhing, und mit einem kleinen, blechernen Becher von eigentümlicher Form. Der Becher hatte einen Henkel und einen Schnabel, letzterer zum Aufstechen der Beulen.

Mit Steigeisen versehen, kletterte nun der Mann, wie ein Specht, am Baum herum. Mit dem Becher stach er die Beulen auf und streifte zugleich die paar Tropfen Terpentin mit dem Schnabel des Bechers ab. Den sich nach und nach füllenden Becher leerte er in die Blechflasche.

Im Spätsommer schlugen so Gesellschaften von ca 10 Waldarbeitern ihr Quartier in einer Sennhütte oder in einer Käserei auf oder auch in einer eigens im Walde aus Baumrinde dazu hergerichteten Hütte.

Die reichsten Tannenbestände waren in einer Höhe von 600 bis 800 m zu finden. Die Leute nahmen ihren Proviant für die ganze Woche mit: Speck, Schwarzbrot, Kartoffeln und Branntwein. Tagsüber zerstreuten sie sich im Walde und sammelten den Terpentin, gegen

Digitized by Google

Abend fanden sie sich in der Sennhütte oder am Lagerfeuer wieder zusammen. Der gesammelte Terpentin wurde in grössere Blechkannen gegossen und blieb am Tage in der Sonne stehen, damit sich die Verunreinigungen, hauptsächlich Rindenstückchen, absetzten. Es wurde dann aus Baumrinde ein Trichter angefertigt, derselbe zur Hälfte mit Tannennadeln gefüllt, und der schon durch Absetzen geklärte Terpentin durch diese primitive Einrichtung filtriert.

Über den Sonntag kehrten die Leute in ihre Dörfer zurück, um am Montag wieder zur Terpentinlese auszuziehen. War das Wetter günstig, so wurde bis in den Winter hinein Terpentin gesammelt, wobei das Quartier von Zeit zu Zeit wechselte. Der filtrierte Terpentin wurde in Colmar oder Strassburg an Drogisten verkauft. Ein Sammler konnte in einer Campagne ca 50 K^{g} zusammenbringen. Durchschnittspreis war 4 Mark per K^{g}.

Sobald die Gebirgsbewohner lohnendere und zugleich weniger anstrengende und gefahrvolle Arbeit fanden, verliessen sie das Terpentinsammeln. Zudem wurde die Nachfrage immer schwächer, und zuletzt ist wohl zu bedenken, dass die Forstverwaltung diese den Baumfrevel begünstigende Industrie auch nicht besonders unter ihren Schutz nahm.

Bald sammelten nur noch hie und da die Waldarbeiter Terpentin, wenn sie gerade in Tannenbeständen mit Aufforstungsarbeiten beschäftigt waren. Später tauchten nur noch sporadisch einzelne Terpentinsammler in Gebirgsdörfern auf, um auf Bestellung Terpentin zu sammeln.

Jetzt giebt es gar keine Terpentinsammler mehr; selbst für Geld und gute Worte wollen die Leute nicht mehr das Beulenharz sammeln. Es liegen wohl noch kleinere Vorräte an echtem Strassburger Terpentin hier

Digitized by Google

und da bei einzelnen Apothekern in Ortschaften des Gebirges, die als Kuriosum aufbewahrt werden."

Auch der Besitzer der Farmacia Crescini in Pergine machte über die Einsammlung des Tannenbalsams in Südtirol noch einige interessante Mitteilungen, die ebenfalls hier Platz finden mögen und aus dem Italienischen ins Deutsche übersetzt, folgend lauten:

„Ich erlaube mir, dem Lärchenterpentin noch ein Muster von einem anderen Produkt unserer Koniferen und zwar Balsamum Abietis beizufügen.

In der Rinde von Pinus Abies bilden sich kleine Blasen mit Harzsaft gefüllt, und sammelt man diesen, indem man die Blasen ansticht und ausdrückt, sozusagen tropfenweise. Es ist ein Volksmittel, sowohl äusserlich gegen Rheumatismus und Kontusionen, als auch innerlich tropfenweise in Zucker eingehüllt gegen Husten angewendet. Der Preis steht ziemlich hoch, ca 3 Gulden 50 Kr. pro K^{g} und mehr, weil das Einsammeln langwierig und mühsam, sowie die Ausbeute sehr gering ist. Man muss auf den Baum klettern und jede einzelne Blase für sich ausquetschen."

Im Ganzen standen mir ca 6 K^{g} Tannenterpentin für die Untersuchungen zur Verfügung.

Eigenschaften: Die vorliegenden aus dem Elsass bezogenen Terpentine der Weisstanne waren völlig klar und durchsichtig, besassen eine helle, bernsteingelbe bis bräunliche Farbe und verhältnismässig dünnflüssige Konsistenz, ungefähr die eines Sirups; Fluorescenz konnte ich nicht wahrnehmen. Er soll beim Einsammeln anfangs milchig trübe sein und erst nach dem Absetzen oder Filtrieren seine Klarheit erlangen. Der Geruch war sehr angenehm, fast lieblich zu nennen, er erinnerte

Digitized by Google

wenig an Terpentinöl, mehr an Melisse und Citrone, weshalb er früher auch in Frankreich als „Térébenthine au citron" bezeichnet wurde, der Geschmack war balsamisch-erwärmend, etwas scharf und hinterher bitterlich. An der Luft trocknet er leicht und schnell zu einem durchsichtigen hellgelben, brüchigen Firniss ein, ohne aber dabei oder nach längerem Stehen im Gefäss irgend welche krystallinische Abscheidung zu zeigen.

Einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt oder über freier Flamme langsam erhitzt, verliert der Strassburger Terpentin sein ätherisches Öl, nimmt kolophonartige Beschaffenheit an und lässt sich dann ohne Mühe zerkleinern und zerreiben. Das spezifische Gewicht betrug 1,120, Methoxyl war nach dem Verfahren von Zeisel nicht nachzuweisen, und stimmt er in dieser Beziehung unter anderen mit dem Lärchenterpentin überein. Verschieden davon verhält er sich jedoch in seiner Löslichkeit, indem er in mehreren Lösungsmitteln nur zum Teil löslich ist und dabei einen weissen Körper in Flocken ungelöst zurücklässt. Völlig löslich ist der Balsam in Äther, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, nur zum Teil löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Petroläther.

Die alkoholisch-ätherische Lösung reagierte schwach sauer.

Natürlich bestimmte ich auch vom Strassburger Terpentin und den daraus isolierten Substanzen so weit wie möglich Säure- und Verseifungszahlen, wie ich überhaupt die Bearbeitung dieses Harzsekretes derjenigen des Lärchenterpentins eng anschloss, mich auch hier der bei letzterem mit Erfolg angewandten Methoden bedienend. Ich kann mich deshalb im Folgenden an vielen Stellen kürzer fassen und auf den II. Teil verweisen,

Digitized by Google

wo alle bemerkenswerten Beobachtungen in ausführlicher Weise niedergelegt worden sind.

Die Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen des Balsams ergaben folgende Resultate:

Säurezahl, a) direkt titriert.

1.	Bestg.	1 g	Terpt.	braucht	3,00 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 84,00
2.	„	„	„		2,90	„	= 81,20
3.	„	„	„		2,80	„	= 78,40
4.	„	„	„		3,00	„	= 84,00
5.	„	„	„		2,90	„	= 81,20

S.Z. d.

b) zurücktitriert.

1.	Bestg.	1 g	Terpt.	braucht	3,10 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 86,80
2.	„	„	„		3,00	„	= 84,00
3.	„	„	„		2,90	„	= 81,20
4.	„	„	„		3,10	„	= 86,80
5.	„	„	„		3,00	„	= 84,00

S.Z. ind.

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1	Bestg.	nach	24 Std.	1 g	Terpt.	braucht	5,10 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 142,80
2.	„	„	2×24 Std.	„	„		5,00 „	= 140.00
3.	„	„	3×24 Std.	„	„		5,20 „	= 145,60
4.	„	„	4×24 Std.	„	„		5,10 „	= 142,80
5.	„	„	5×24 Std.	„	„		5,20 „	= 145,60

V.Z. k.

b) auf heissem Wege.

1.	Bestg.	1 Std.	erhitzt	1 g	Terpt.	braucht	5,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 151,20
2.	„	2 Std.	„	„	„		5,60 „	= 156,80
3.	„	3 Std.	„	„	„		5,50 „	= 154,00
4.	„	4 Std.	„	„	„		5,40 „	= 151,20
5.	„	5 Std.	„	„	„		5,50 „	= 154,00

V.Z. h.

Demnach liegt die Säurezahl zwischen 78,40 und 86,80, die Verseifungszahl zwischen 140,00 und 156,80. Die Ergebnisse lassen deutlich das gleiche Verhalten des Strassburger Terpentins, bei längerer Einwirkung mehr Alkali zu binden, erkennen.

Digitized by Google

Trockene Destillation.

Nachweis der Bernsteinsäure.

Ebenso wie Unverdorben und andere im Lärchenterpentin, entdeckte Cailliot auch im Strassburger Terpentin Spuren von Bernsteinsäure, indem er denselben mit Wasser destillierte, das Destillat vom gleichzeitig übergehenden Öle trennte, mit NH_3 neutralisierte und auf Zusatz von Baryt-, Kalk- und Eisenoxydsalzlösungen Niederschläge erhielt.

Ich bediente mich zunächst zur Isolierung der Bernsteinsäure der trockenen Destillation, da ich damit beim Lärchenterpentin Erfolg erzielt hatte, wollte aber zu gleicher Zeit auch das Verhalten des Terpentins dabei studieren. Ca 80 g Balsam wurden in einer tubulierten mit Thermometer versehenen Retorte auf dem Sandbade erhitzt. Bei einer Temperatur von 145°—165° ging ein wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes Destillat, das ätherische Öl, in einer Menge von 18 g über. Beim Wechseln der Vorlage destillierten zwar noch einige Gramm des farblosen Öles über, es roch jedoch schon brenzlich und änderte Farbe und Geruch umso mehr, als ich die Temperatur auf 200°—250° erhöhte. Jetzt sammelte sich in der Vorlage eine citronengelbe ölige Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch nach Holzessig. Die Ausbeute an diesem hellgelb gefärbten Harzöl betrug 20—25 g. Bei 300°—400° und höher floss ein dickflüssiges, braunes Harzöl mit Theergeruch über, welches desto zäher und dunkler gefärbt wurde, je höher die Temperatur stieg. Kleine sublimierte Krystalle von Bernsteinsäure, wie beim Lärchenterpentin, konnte ich im Verlauf der trockenen Destillation des Strassburger Terpentin an den Wandungen der Retorte nicht beobachten.

Digitized by Google

Der Harzrückstand wurde sehr bald, schon nach Übergehen eines Teiles vom ätherischen Öl fest, nahm kolophonartige Beschaffenheit an und zeichnete sich durch sehr helle Farbe und völlige Durchsichtigkeit aus. Bei weiterem Erhitzen färbte sich natürlich das Kolophon infolge Zersetzung dunkler, liess aber schliesslich, da das Steigern der Temperatur sehr vorsichtig und allmählig vorgenommen worden war, bei Beendigung der Destillation einen sehr geringen Rückstand in der Retorte.

Die trockene Destillation zeigte recht deutlich, dass man es bei dem Harzsafte der Weisstanne mit einer feineren, von den gemeinen Terpentinen vielfach verschiedenen Sorte zu thun hat; der angenehme Geruch des ätherischen Öles, die hell gefärbten und weniger brenzlich riechenden Harzöle, sowie der mehr zurücktretende Theergeruch liessen dies sofort erkennen.

Die Gewinnung der Bernsteinsäure aus den Destillationsprodukten und ihre Identifizierung erfolgte genau nach derselben Methode, welche ich unter dem gleichen Kapitel des II. Teiles beschrieben habe.

Ich erhielt mit Eisenchlorid-, Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung durch Bildung von Succinaten betreffende Niederschläge, auch gelang es, etwas Bernsteinsäure zu sublimieren, die bei 184° schmolz. Ihre Ausbeute aus dem Harzsaft der Weisstanne betrug aber noch weniger als aus dem der Lärche; die Annahme liegt daher sehr nahe, dass Bernsteinsäure nur in ganz geringer Menge im Strassburger Terpentin vorkommt.

Noch auf andere Weise versuchte ich Bernsteinsäure zu erhalten und nachzuweisen, indem ich mich dem ersten Versuch Cailliots anschloss.

500 g Terpentin unterwarf ich drei Tage lang — täglich etwa sechs Stunden — der Destillation mit heissem

Digitized by Google

Wasserdampf, sammelte die Destillate und trennte die schwach sauer reagierende wässrige Schicht vom ätherischen Öle. Nach Konzentration derselben durch Abdampfen auf dem Wasserbade und nach Filtration wurde mit verdünnter Sodalösung neutralisiert und die Flüssigkeit zum Auskrystallisieren von Natriumsuccinat bei Seite gestellt. Aber selbst nach mehreren Wochen war eine krystallinische Abscheidung nicht zu bemerken, weshalb ich die Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen weiter konzentrierte und sie auf Gehalt an Bernsteinsäure mittels der bekannten Reaktionen prüfte.

Ich erhielt auf Zusatz von Eisenchlorid-, Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung Niederschläge, wenn auch nur in sehr minimaler Menge, die aber doch auf Bernsteinsäure hindeuteten.

Um zu sehen, ob das Harz vielleicht solche als Ester in grösserer Quantität enthalte, versetzte ich den nach der Wasserdampfdestillation rückständigen, gekochten Terpentin mit der Hälfte seines Gewichts 5%iger Kalilauge und liess durch das Gemisch einen Tag lang heissen Wasserdampf streichen. Bei dieser Verseifung löste sich das Harz in der Kalilauge völlig auf, welche Harzkalilösung ich nach beendeter Verseifung mit Wasser verdünnte und zur Abscheidung der Harzkörper mit wenig überschüssiger Salzsäure unter Umrühren versetzte. Die vom gelbgefärbten Niederschlag abfiltrierte Verseifungsflüssigkeit verarbeitete ich in gleicher Weise — wie beim Lärchenterpentin beschrieben — auf Bernsteinsäure, ohne jedoch am Schlusse solche erhalten oder nachweisen zu können.

Das Ergebnis dieses letzten Versuches zeigt deutlich, dass Bernsteinsäure als Ester keinesfalls in grösserer Menge im Weisstannenterpentin enthalten ist; die Spuren

Digitized by Google

Bernsteinsäure, die sich darin finden, sind wahrscheinlich schon im Harzkörper fertig vorgebildet.

Diese Frage lässt sich eben wegen der äusserst geringen Ausbeute schwer entscheiden.

Bitterstoff.

Gehalt an Bitterstoff in mehr oder minder reichlichem Masse scheint allen Terpentinen eigentümlich zu sein, denn auch der Harzsaft der Weisstanne weist einen bitteren Geschmack auf und giebt solchen beim Schütteln mit heissem Wasser an letzteres ab. Schon Cailliot führt bei seiner Untersuchung des Strassburger Terpentins einen bitteren Extraktivstoff an.

Durch fortgesetztes Digerieren einer Menge von 300 g Balsam mit heissem destillierten Wasser, Sammeln und Konzentrieren der einzelnen, anfangs nicht gefärbten aber bitterlich schmeckenden wässrigen Auszüge versuchte ich, des Bitterstoffes habhaft zu werden. Jedoch auch hier begegnete ich denselben Schwierigkeiten wie beim Lärchenterpentin, die Flüssigkeit färbte sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade erst gelb, dann braun und immer dunkler und schied dabei, je konzentrierter sie wurde, mehr und mehr eines bräunlichen Pulvers ab, das sich nicht wieder in Wasser löste.

Ohne Zweifel geht der Bitterstoff beim andauernden Erwärmen in Zersetzung über; ich konnte ihn aber auch aus dem vom teilweisen Zersetzungsprodukt befreiten Filtrat nicht krystallinisch erhalten und führte daher mit der wässrigen Lösung nur die charakteristischen Reaktionen aus: Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure bewirkten darin Trübungen resp. Fällungen.

Digitized by Google

B. Methode der Untersuchung.

Die Methode, welche bei der chemischen Verarbeitung des Lärchenterpentins so befriedigende Resultate ergeben hatte, und die ich dort ausführlich beschrieben habe, fand natürlich auch auf den Strassburger Terpentin Anwendung und zwar mit Erfolg.

Das Sekret wurde in Äther gelöst, die ätherische Lösung im Scheidetrichter nacheinander durch fraktioniertes Ausschütteln mit 1 %iger Ammoncarbonat-, Natroncarbonat- und Kalihydratlösung erschöpft, die einzelnen Ausschüttelungen nach Verjagen des Äthers mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt und die Harzsäureabscheidungen, wenn nötig, durch wiederholtes Auflösen und Ausschütteln gereinigt, nach Abtrennen der Mutterlaugen in der Centrifugiermaschine gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet. Bei der Durchführung dieser Operationen hielt ich alle beim Lärchenbalsam bewährten Massregeln genau ein.

Nachdem die ätherische Harzlösung in der Kälte nichts mehr an Alkalien abgab, reinigte ich dieselbe vom anhängenden Alkali durch mehrmaliges Ausschütteln mittels destillierten Wassers, zog dann vorsichtig den Äther ab, trieb das ätherische Öl mit heissem Wasserdampf über und behielt schliesslich einen gelben Harzkörper übrig, der sehr bald fest wurde und ganz die Eigenschaften eines Resens besass.

Diesen Rückstand versuchte ich ebenfalls unter Zusatz von Kalihydrat durch mehrmalige Destillation mit heissem Wasserdampf zu verseifen resp. zu spalten, doch ohne Erfolg; der Harzkörper verhielt sich in der Hitze gegen Alkali vollständig resistent und kennzeichnete sich dadurch als Resen. Dieser Versuch liess gleichzeitig auf Abwesenheit von esterartigen Bestandteilen im Weiss-

Digitized by Google

tannenterpentin schliessen und die höheren Verseifungszahlen auf andere Umstände zurückführen.

In der Hauptsache gleicht oder ähnelt der Strassburger Terpentin in seinem Verhalten bei der chemischen Untersuchung dem der Lärche, nur durch wenige Abweichungen unterscheidet er sich vom letzteren und zwar in folgenden Punkten:

Er giebt erstens einen grösseren Bestandteil in Gestalt einer Harzsäure an Ammoniumcarbonat ab, besitzt ferner ein leichtflüchtigeres ätherisches Öl, das sich nach und nach durch anhaltendes Destillieren mit Wasserdampf völlig übertreiben und vom eigentlichen Harzkörper trennen lässt, wodurch das Resen fest und rein zu erhalten ist. Letzterer Umstand wird allerdings noch dadurch gefördert, dass das Resen in Alkohol unlöslich ist und durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung in Alkohol in reiner Form erhalten werden kann.

C. Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren. (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoncarbonatlösung.

Abieninsäure.

Da auf einen Versuch hin der Strassburger Terpentin an eine wässrige Ammonkarbonatlösung einen Bestandteil abgab, erschöpfte ich zunächst eine ätherische Lösung von 500 g Balsam durch fraktioniertes Ausschütteln mit wässriger 1%iger Ammoncarbonatlösung. Die mit verdünnter HCl zerlegten Ausschüttelungen ergaben sehr minimale Niederschläge. Ich versuchte deshalb durch

Digitized by Google

Ausschütteln mit 2, 5, auch 10%iger Lösung reichlichere Abscheidungen zu erzielen, welcher Fall jedoch nicht eintrat, und eine 1%ige Lösung demnach zu diesem Zweck genügte. Die Harzsäure fiel in sehr feinen, mehr seifigen als körnigen Flocken aus, war auch von Anfang an ziemlich rein, nur die ersten beiden Abscheidungen waren ganz wenig gelblich gefärbt.

500 g Terpentin wurde bis zu seiner Erschöpfung 17—18 mal mit 1%iger Lösung behandelt, und erhielt ich bis zur 15. Ausschüttelung beim Zerlegen derselben wägbare Abscheidungen; bei der 16. und 17. war nur Trübung zu bemerken, die bei der 18. verschwand.

Die Ausbeute betrug ca 48—50 g, welche Gewichtsmenge sich auf die einzelnen Abscheidungen wie folgt verteilte:

1.	Aussch.	6 g	
2.	„	6 g	
3.	„	5 g	
4.	„	4 g	
5.	„	4 g	
6.	„		
7.	„	10 g	
8.	„		48 g Säure.
9.	„		
10.	„	8 g	
11.	„		
12.	„		
13.	„		
14.	„	5 g	
15.	„		

Mit der gewaschenen und getrockneten Substanz wurden durch Auflösen in Methyl- und Äthyl-Alkohol Krystallisationsversuche angestellt, die aber krystalli-

Digitized by Google

nische Abscheidungen selbst nach wochenlangem Stehen und mehrmaligen Verdünnen der Lösung nicht ergaben, wonach die an Ammoncarbonat gehende Harzsäure amorpher Natur zu sein scheint. Infolgedessen musste ich mich entschliessen, die amorphe Säure zu analysieren, die ich aus den Krystallisationsmutterlaugen durch Eingiessen derselben in salzsäurehaltiges Wasser wiedergewann. Die in weissen Flocken abgeschiedene Säure wurde durch Lösen in Äther und Ausschütteln mit Sodalösung nochmals gereinigt, und zeigte dieser Reinigungsprozess nebenbei, dass die durch $(NH_4)_2\,CO_3$ isolierte Harzsäure auch an $Na_2\,CO_3$ geht. Trennungen durch festes Kali oder durch Blei waren bei dieser Säure nicht herbeizuführen, sie schied sich auf Zusatz dieser Reagentien aus ihren Lösungen ab, dabei nur geringe auf Verunreinigungen zurückzuführende Bestandteile hinterlassend.

Die gereinigte und getrocknete Säure stellt ein weisses, lockeres, amorphes Pulver ohne Geruch und Geschmack dar, welches sich in allen schon mehrmals angeführten Lösungsmitteln löst, mit Ausnahme von Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, in denen es wenig oder nur zum Teil löslich ist.

Die Säure schmolz völlig bei 114°—115°, während schon bei 105° Bräunung und Sinterung zu beobachten war; eine 5%ige alkoholische Lösung verhielt sich optisch inaktiv.

Bei der Analyse ergab die über $H_2\,SO_4$ im Exsiccator gut getrocknete Substanz:

1.	0,1880 g	Subst.	verbrannte	zu	0,5161	CO_2	und	0,1582 H_2O
2.	0,1854	„	„	„	0,5098	„	„	0,1536 „
3.	0,1820	„	„	„	0,5003	„	„	0,1508 „

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich in %

1.	2.	3.
C = 74.87	74.99	74.97
H = 9.35	9.20	9.21

Gefund. i. Mittel	berechn. für die Formel $C_{18} H_{20} O_2$
C = 74.94	75.00 %
H = 9.25	9.62 %

Diese Harzsäure, welcher der Elementaranalyse zufolge die Formel $C_{18} H_{20} O_2$ zukommt, wurde nach der Gattung Abies — Abieninsäure — genannt.

Die mit ihr vorgenommenen Cholestol-Reaktionen verliefen in folgender Weise:

1. Liebermann'sche Reaktion.
Färbungen: kirschrot—violett—blau—stumpfrot—bräunlich—gelbgrünlich.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.
Chloroform: farblos.
Schwefelsäure: rotbraun mit Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion.
Tropfenfärbung des Chloroform nicht wahrzunehmen.

4. Mach'sche Reaktion.
Rückstand: rötlich—blaugrün.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von der Abieninsäure führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Direkt titriert.
1 g braucht 6,30 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 176,40 S.-Z. d.
2. 24 Stunden kalt verseift.
1 g braucht 8,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 238,00 V.-Z. k.

Digitized by Google

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g braucht 9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 257,60 V.-Z. h.

Also auch in dieser Beziehung zeigte die Abieninsäure ein ähnliches Verhalten wie die aus dem Lärchenterpentin isolierten Resinolsäuren.

1 g Abieninsäure neutralisierte nach einstündiger heisser Verseifung

9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1794 K = 15,21 % K.

Die aufgestellte Formel $C_{13} H_{20} O_2$ verlangt für ihr neutrales Kalisalz $C_{13} H_{19} KO_2$ = 15,85 % K.

Demnach scheint diese an Ammoncarbonat gehende Säure zum Unterschied von den durch Natroncarbonat isolierten Harzsäuren erst bei längerer Einwirkung von Kali oder in der Hitze ein neutrales Salz zu liefern.

Ausschüttelung mit Natroncarbonatlösung zur Gewinnung der Rohsäure.

Nachdem die ätherische Harzlösung von 500 g Balsam durch fraktioniertes Ausschütteln mit Ammoncarbonatlösung erschöpft war, ging ich zur Isolierung der den Hauptbestandteil ausmachenden Harzsäure durch Soda über. 23 mal schüttelte ich noch fraktioniert mit 1 %iger Natroncarbonatlösung aus, ehe die folgende (24.) Ausschüttelung auf Zusatz von HCl keine Trübung mehr zeigte.

Bis zur 21. Ausschüttelung ergaben sich beim Zerlegen derselben mit verdünnter HCl fassbare Harzsäureabscheidungen, und stellte ich die Gewichtsmengen der einzelnen gut getrockneten Niederschläge wie folgt fest:

Digitized by Google

1. Aussch.	= 24 g	11. Aussch.	= 14 g
2. „	= 24 „	12. „	= 10 „
3. „	= 22 „	13. „	= 8 „
4. „	= 21 „	14. „	= 5 „
5. „	= 22 „	15. „	= 5 „
6. „	= 20 „	16. „	= 3 „
7. „	= 18 „	17. „	= 2 „
8. „	= 18 „	18. „	= 2 „
9. „	= 15 „	19. „	= 1 „
10. „	= 14 „	20. „	= 1 „

21. Aussch. = 0,5 g.

Wie hieraus ersichtlich, blieben sich die Gewichtsmengen bis zur 8. Abscheidung annähernd gleich, von der 9. an nahmen sie jedoch allmählich ab. Die Ausbeute der an Soda gehenden Harzsäure in 500 g Strassburger Terpentin betrug ca 250 g, rechnet man dazu die durch Ammoncarbonat isolierte Säure in einer Menge von 48—50 g, so beträgt der Gehalt an Harzsäuren im Bals. Abiet. pectinat. ca 60 %.

Die beim Zerlegen der Soda-Ausschüttelungen erhaltene Säure fiel in kleinen, weissen Flocken aus, die anfangs nicht wie beim Lärchenterpentin klebriger und körniger, sondern mehr seifiger Beschaffenheit waren. Sie zeigten auch eine geringere Färbung, nur die ersten 2 oder 3 Niederschläge bedurften infolge einer schwachen Gelbfärbung der Reinigung, bei welcher Gelegenheit es ebenfalls gelang, etwas Farbstoff zu erhalten, indem sich dieser an der Trennungszone der ätherischen und wässrigen Schicht in Gestalt eines gelbbräunlichen Pulvers ausschied.

Die durch Soda erhaltene Rohsäure des Strassburger Terpentins, wie ich sie bezeichnen will, stellt — von überschüssiger Salzsäure durch Waschen befreit und bei gewöhn-

Digitized by Google

licher Temperatur getrocknet — ein weisses, lockeres und amorphes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen bräunt und bereits unter 100° zu einer durchsichtigen gelben Harzmasse zusammenschmilzt. Es war völlig löslich in Chloroform, Essigäther, Amylalkohol, Benzol, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, fast ganz löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Toluol und zum grösseren Teil löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Petroläther, schliesslich unlöslich in Wasser. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer.

Die Cholestolreaktionen ergaben folgende Färbungen:

1. Liebermann'sche Reaction.

Färbungen: dunkelrot—violett—blau—braun—gelbgrün.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.

Chloroform = schwach gelblich.
Schwefelsäure = rotbraun mit Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion.

Tropfenfärbung des Chloroforms findet nicht statt.

4. Mach'sche Reaktion.

Rückstand: grünlich — dann blaugrau.

Wie aus nachstehenden Bestimmungen ersichtlich, zeigt die Rohsäure des Weisstannenterpentins in Bezug auf Säure- und Verseifungszahlen dasselbe Verhalten wie die des Lärchenterpentins, und dürfte demnach ersterer ebenfalls esterfrei sein, die Verseifungszahlen sind nur höhere Säurezahlen.

Säurezahl, a) direkt titriert.

1.	Bestg. 1 g Rohsäure	braucht	6,50 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 182,00	S.-Z. d.
2.	„ „	„	6,40	„	= 179,20	
3.	„ „	„	6,40	„	= 179,20	
4.	„ „	„	6,50	„	= 182,00	

Digitized by Google

b) zurücktitriert.

1.	Bestg. 1 g Rohsäure	braucht	6,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 182,00	S.-Z. ind.
2.	„ „	„	6,55 „	= 183,40	
3.	„ „	„	6,60 „	= 184,80	
4.	„ „	„	6,55 „	= 183,40	

Verseifungszahl, a) auf kaltem Wege.

1.	Bestg. nach 24 Std.	1 g Rohs.	braucht	8,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 224,00	V.-Z. k.
2.	„ „ 2×24 Std.	„	„	8,20 „	= 229,60	
3.	„ „ 3×24 Std.	„	„	8,10 „	= 226,80	
4.	„ „ 4×24 Std.	„	„	8,20 „	= 229,60	

b) auf heissem Wege.

1.	Bestg. 1 Std. erhitzt	1 g Rohs.	braucht	8,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 235,20	V.-Z. h.
2.	„ 2 Std. „	„	„	8,20 „	= 229,60	
3.	„ 3 Std. „	„	„	9,30 „	= 260,40	
4.	„ 4 Std. „	„	„	9,20 „	= 257,60	

Ungefähr 2 Kº Terpentin verarbeitete ich auf Rohsäure und erhielt daraus etwa 1200 g Harzsäure.

a) Abietolsäure.

Aus den Auflösungen der Rohsäure in Methyl-, und Äthylalkohol, welch' beide sich als gute Krystallisationsmittel für Koniferenharzsäuren bewährt haben, erhielt ich nach mehrwöchentlichem Stehen in leichtverschlossenen Gefässen das krystallisierende Produkt des Strassburger Terpentins, das infolge seiner resinolsäureartigen Eigenschaften und weil im Balsamum Abietis enthalten, Abietolsäure genannt wurde. Die Ausbeute an dieser Säure war noch geringer als an Laricinolsäure, nach meinen Schätzungen beträgt der Gehalt des Strassburger Terpentins an krystallinischer Substanz vielleicht 1—2%. Diese Annahme wird erhärtet durch die Untersuchungsergebnisse Ducommuns, welcher ebenfalls aus den frisch

Digitized by Google

ausgeflossenen Harzsäften der Weisstanne (Abies pectin.) und der gewöhnlichen europäischen oder norwegischen Tanne (Picea vulg. Lk.) krystallinische Harzsäuren zu isolieren versuchte. Aus dem Weisstannenterpentin erhielt er nur ganz geringe Mengen Krystalle in sehr unreiner Form und aus 2 K^{g} selbstbereitetem Kolophonium von Picea vulgaris nur etwa 5 g reine krystallinische Substanz. Ducommun[1]) schliesst daraus, dass das Eintrocknen der Balsame an der Luft dem Harz erst die richtigen Bedingungen zur Bildung von krystallinischen Produkten verleiht, und die krystallinische Säure sich in den dickflüssigen Harzen, die das ätherische Öl noch vollständig enthalten, nur in minimaler Menge vorfindet.

Dieser Ansicht schliesse ich mich meinen Beobachtungen zufolge ganz und gar an; je dünnflüssiger, d. h. je ölreicher ein Balsam ist, desto weniger besitzt er die Eigenschaft, Krystalle zu bilden und abzuscheiden, die Vorbildung derselben im Harzkörper wird jedenfalls durch den hohen Gehalt an ätherischen Öl verhindert.

Lästig waren auch hier bei den Krystallisations- und Umkrystallisationsversuchen die gelben zähen Umsetzungsprodukte der Säure beim Stehen in alkoholischer Lösung an der Luft. Wohl die Hälfte ging mir bei der Gelegenheit, durch mehrfache Umkrystallisation analysenreine Substanz von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten, infolge Zersetzung verloren, und erhielt ich aus den 900—1000 g Rohsäure, die ich zur Krystallisation brachte, nicht wie zu erwarten war 20—25 g, sondern nur etwa 10 g Ausbeute. An reiner Säure in trockenem Zustand und in gut verschlossenem Glasgefäss aufbewahrt, konnte ich selbst nach Monaten eine derartige Veränderung oder Zersetzung nicht konstatieren, demnach ist scheinbar nur dem Luftzutritt zu einer alkoholischen

[1]) Thèse Bern 1885.

Digitized by Google

Auflösung der Säure diese zerstörende Wirkung zuzuschreiben.

Die Krystallform der Abietolsäure ähnelt derjenigen der Abietinsäure, niemals aber beobachtete ich bei ihr ebenso wie bei der Laricinolsäure die charakteristischen rundlichen Wärzchen oder krümeligen Krusten der Pimarsäure. Die Abietolsäure krystallisiert in wasserhellen, farblosen, spitzen Blättchen oder Tafeln, die sich meist zu mehr oder minder regelmässig stern- oder strahlenförmigen Gruppen zusammenfügen, weniger Krusten bilden. Häufig bemerkte ich sogar gleichmässig ausgebildete dreiseitige Rechtecke, von denen einige die Grösse von 3—5 mm erreichten.

Auch der Schmelzpunkt näherte sich dem der Abietinsäure (nach Mach bei 153°—154°), obgleich ich ihn nicht glatt und scharf erhalten konnte. Abietolsäure sinterte bei 136° zusammen, begann bei 145° zu schmelzen und schmolz völlig bei 152°—153°. In ihrer Löslichkeit gleicht sie vollständig der Laricinolsäure, indem erstere ebenfalls in allen den schon mehrfach angeführten Lösungsmitteln ohne Färbung löslich ist. Die krystallisierenden Harzsäuren unterscheiden sich, wie hiernach zu urteilen, von den amorphen durch ihre völlige Löslichkeit in allen möglichen Flüssigkeiten und kennzeichnen dadurch besonders ihre Reinheit.

Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer, eine ebensolche 5 prozentige drehte die Polarisationsebene nicht. Die Frage, ob die Abietolsäure von Anfang an kein Drehungsvermögen besitzt oder dasselbe erst im Verlaufe ihrer Gewinnung verliert, war mir nicht möglich, durch Thatsachen zu entscheiden, da ein selbstbereitetes Kolophonium des Strassburger Terpentins beim Digerieren mit verdünntem Alkohol nach der alten Methode und Auflösen des Rückstandes in starkem

Digitized by Google

Alkohol nach längerem Stehen in der Kälte nur harzige, gelbgefärbte Abscheidungen, aber keinen einzigen Krystall ergab. Immerhin wird durch das in dieser Beziehung gleiche Verhalten der auf dieselbe Weise gewonnenen Abietol- und Laricinolsäure die Annahme bestärkt, dass beide Säuren von Natur aus gleich wie Abietin- und Pimarsäure drehen, aber durch die nachfolgende Behandlung mit kohlensauren Alkalien zu ihrer Isolierung die optische Aktivität verlieren.

Eine mehrfach umkrystallisiertes, gepulvertes und längere Zeit im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 getrocknetes Produkt ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

1. 0,1965 g Subst. verbrannte zu 0,5734 CO_2 und 0,1731 H_2O
2. 0,1785 „ „ „ 0,5235 „ „ 0,1551 „
3. 0,1686 „ „ „ 0,4938 „ „ 0,1449 „
4. 0,1742 „ „ „ 0,5097 „ „ 0,1504 „

Daraus folgt in %

	1.	2.	3.	4.
C =	79·58	79·98	79·87	79·79
H =	9·78	9·65	9·55	9·59

	Gefund. i. Mittel	berechn. f. die Formel $C_{20}H_{28}O_2$
C =	79·88	80·00 %
H =	9·57	9·33 %.

Bei Aufstellung der Formel für Abietolsäure wurden ebenfalls alle die bei der Laricinolsäure angegebenen Formeln in Betracht gezogen, wegen des gefundenen hohen Kohlenstoffgehaltes aber die Formel $C_{20}H_{28}O_2$ gewählt.

Das Molekulargewicht derselben beträgt 300, und führte ich zur Ermittelung des Molekulargewichts der

Digitized by Google

Lösungsmittel: Aceton = Siedepunkt 56° — Konst. molek. Siede-Erhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.

Versuch Nr.	g Lösungsmittel	g Substanz (in Pastillenform)	Beobachtete Erhöhung			Gefd. Molekulargew.		Molekulargew. berechnet für die Formel $C_{20}H_{28}O_2$
			Erhöhung des Thermometers	Erhöhung f. d. gesammte Substanz	Erhöhung f. die einzelne Pastille	einzelne Werte	im Mittel	
	Aceton		Konst: 1,908°					
1.	21,1192	1. Past 0,0865	1,93°	0,022°	0,022°	314		
2.	„	2. „ 0,0812 / 0,1677	1,956°	0,048°	0,026°	281		$C_{20} = 240$
3.	„	3. „ 0,0725 / 0,2402	1,98°	0,072°	0,024°	266	283	$H_{28} = 28$
4.	„	4. „ 0,0687 / 0,3089	1,998°	0,09°	0,018°	274		$O_2 = 32$
5.	„	5. „ 0,0781 / 0,3870	2,018°	0,11°	0,02°	282		300

Digitized by Google

von mir dargestellten Säure in gleicher Weise wie bei der Laricinolsäure mehrere Bestimmungen aus.

Wie nachstehende Tabelle zeigt, stehen die gefundenen Werte mit dem berechneten in leidlicher Übereinstimmung, vor allem schliessen sie die Verdoppelung der Formel aus.

Die Cholesterinreaktionen ergaben für Abietolsäure folgende Färbungen:

1. Liebermann'sche Reaktion.

Färbungen: kirschrot — violett — blau — blaugrau — stumpfrot — olivgrün — bräunlich.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.

Chloroform: farblos.

Schwefelsäure: braungelb mit Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion.

Tropfenfärbung des Chloroforms findet nicht statt.

4. Mach'sche Reaktion.

Rückstand: violettrot—olivgrün.

Was Säure- und Verseifungszahl, sowie Salzbildung der Abietolsäure betrifft, so kann ich aus ihrem diesbezüglichen Verhalten denselben Schluss ziehen wie bei der Laricinolsäure: Sie bildet bei der direkten Titration zunächst ein neutrales Salz, bindet aber bei längerer Einwirkung von Alkali oder beim Verseifen damit in der Hitze mehr davon, indem wahrscheinlich ein zweites Wasserstoffatom ersetzt wird und ein basisches Salz entsteht. Daraus erklärt sich wiederum die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.

1. 1 g Säure in alkoholischer Lösung direkt titriert, brauchte zur Neutralisation

$$6{,}75 \text{ ccm } \tfrac{n}{2} \text{ KOH} = 189{,}00 \text{ S.-Z. d.}$$

$$6{,}75 \text{ ccm } \tfrac{n}{2} \text{ KOH} = 0{,}1316 \text{ K} = 11{,}62\,\% \text{ K.}$$

Digitized by Google

Das neutrale Salz $C_{20}H_{27}KO_2$ der aufgestellten Formel $C_{20}H_{28}O_2$ verlangt = 11,53 % K.

2. 1 g Säure mit überschüssiger alkoholischer $\frac{n}{2}$ KOH 24 Stunden verseift, neutralisierte

11,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 308,00 V.-Z. k.

11,00 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2145 K = 17,66 % K.

3. 1 g Säure mit überschüssiger alkoholischer $\frac{n}{2}$ KOH eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, neutralisierte

12,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 350,00 V.-Z. h.

12,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2437 K = 19,59 % K.

Für das Kalisalz $C_{20}H_{26}K_2O_2$ berechnet, fordert die Formel = 20,74 % K.

Wirkliche Salze von der Abietolsäure zur weiteren Feststellung der Basizität darzustellen, sowie andere Versuche zur Aufklärung ihrer Konstitution vorzunehmen, war infolge der geringen Ausbeute nicht möglich. Erwähnen möchte ich hier noch, dass das von Cailliot aus dem Weisstannenterpentin isolierte krystallinische Produkt — das Abietin (abiétine) — mit der Abietolsäure in Beziehung zu bringen ist.

Die Abietolsäure schliesst sich, wie aus vorhergehender Beschreibung ersichtlich, eng an die Laricinolsäure sowie an die Pimar- und Abietinsäure früherer Autoren an. In ihrer elementaren Zusammensetzung unterscheidet sie sich von den beiden erstgenannten Säuren nur durch einen Mindergehalt von 2 H, von der letzteren durch einen solchen von 1 C.

Überhaupt differieren die krystallinischen Harzsäuren der Koniferenharze, den Untersuchungsergebnissen nach zu urteilen, im Bezug auf Kohlenstoff- und

Digitized by Google

Wasserstoffgehalt sehr wenig von einander, der Unterschied bewegt sich allenthalben in äusserst geringen Grenzen. Dass alle in sehr nahen Beziehungen zu einander stehen, unterliegt — schon durch die Gleichartigkeit ihrer Farben-Reaktionen — keinem Zweifel, aber als isomer oder gar identisch kann man sie keinesfalls betrachten, dagegen sprechen die verschiedene Krystallform, der wechselnde Schmelzpunkt, der optisch positive oder negative Charakter, die Salzbildung u. s. f.

b) α- und β-Abietinolsäure.

Die Hauptmenge der aus dem Strassburger Terpentin mittels Soda isolierten Harzsäure ist natürlich infolge der geringen Ausbeute an krystallinischer Substanz amorpher Natur. Zur Gewinnung dieser amorphen Säure und zur Prüfung ihrer Eigenschaften behandelte ich die Krystallisationsmutterlaugen, die nach wochenlangem Stehen keine Krystalle mehr abschieden, in ganz derselben Weise wie beim Lärchenterpentin unter dem Kapitel α- und β-Larinolsäure beschriebeu. Auch hier liess sich mittels Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine Trennug der Säure bewerkstelligen, und wurde — analog der α- und β-Larinolsäure — der durch Blei abgeschiedene Teil als α-Abietinolsäure, der nicht abgeschiedene Teil als β-Abietinolsäure bezeichnet. Die getrennten Säuren, je für sich, durch erneutes Auflösen in Äther und Ausschütteln mit Sodalösung gereinigt, bildeten in trockenem Zustand ein weisses, lockeres, geschmack- und geruchloses Pulver.

α- und β-Abietinolsäure waren in allen den mehrfach aufgezählten Lösungsmitteln löslich bis auf Petroläther, in welchem letztere sich nur zum grössten Teil löste und dadurch von ersterer unterschied. Ihre 5%igen

Digitized by Google

Lösungen in Weingeist verhielten sich optisch inaktiv.

Die Schmelzpunkte differierten ebenso wenig von einander, α-Abietinolsäure begann unter Braunfärbung bei 90° zu schmelzen und schmolz völlig bei 95°—96°, β-Abietinolsäure fing bei 88° an und war geschmolzen bei 93°—94°.

Bei Ausführung der Reaktionen ergab sich bei beiden Säuren folgendes Verhalten:

1. Liebermann'sche Reaktion.
α-Abietinolsäure: kirschrot—violett—blau—rötlichbraun—gelbbraun.
β-Abietinolsäure: ebenso.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.
α-Abietinolsäure: Chloroform = farblos, Schwefelsäure = braunrot mit Fluorescenz.
β-Abietinolsäure: ebenso.

3. Salkowsky'sche Reaktion.
Chloroform färbt sich in der Porzellanschale nicht.

4. Mach'sche Reaktion.
α-Abietinolsäure: Rückstand rötlich— dann blaugrün.
β-Abietinolsäure: ebenso.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Substanzen ergab:

1. α-Abietinolsäure:

1. 0,1832 g verbrannte zu 0,5190 CO_2 und 0,1590 H_2O
2. 0,1806 g „ „ 0,5128 „ „ 0,1548 „

Daraus folgt in %

1.	2.	i. Mittel gefd.
C = 77.26	77.43	C = 77.34
H = 9.58	9.52	H = 9.55

Digitized by Google

2. β-Abietinolsäure.

1. 0,1752 g verbrannte zu 0,4967 CO_2 und 0,1497 H_2O
2. 0,1728 g „ „ 0,4878 „ „ 0,1458 „
3. 0,1780 g „ „ 0,5036 „ „ 0,1518 „

Hieraus ergiebt sich in %

	1.	2.	3.	i. Mittel gefd.
C =	77.31	76.98	77.16	77,15
H =	9.49	9.37	9.47	9,44

Die geringe Differenz der Verbrennungsresultate lässt erkennen, dass man es hier zum Mindesten mit zwei isomeren Säuren zu thun hat, beiden wurde daher die gemeinsame Formel $C_{16} H_{24} O_2$ zugeschrieben.

	α - Abietinolsäure i. Mitt. gefd.	β - Abietinolsäure i. Mitt. gefd.	für $C_{16} H_{24} O_2$ berechnet
C =	77.34	77.15	77.41 %
H =	9.55	9.44	9.67 %.

In Betracht kamen bei der Berechnung noch die zwei folgenden Formeln:

	$C_{16} H_{22} O_2$	$C_{16} H_{26} O_2$
C =	78.04	76.80 %
H =	8.94	10.40 %.

Salze der amorphen Harzsäuren wurden nicht dargestellt, wohl aber Säure- und Verseifungszahlen bestimmt und aus den Titrationsergebnissen das neutrale Kalisalz der aufgestellten Formel $C_{16} H_{24} O_2$ berechnet.

α-Abietinolsäure.

1. Direkt titriert.

1 g brauchte 7,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 218,40 S.-Z. d.

2. 24 Std. kalt verseift.

1 g brauchte 8,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 235,20 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g brauchte 10,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 285,60 V.-Z. h.

Digitized by Google

β-Abietinolsäure.

1. Direkt titriert.

1 g brauchte 7,75 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 217,00 S.-Z. d.

2. 24 Std. kalt verseift.

1 g brauchte 8,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 229,60 V.-Z. k.

3. 1 Std. heiss verseift.

1 g brauchte 9,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 266,00 V.-Z. h.

Diese Resultate lassen unbedingt ein gleiches Verhalten der α- und β-Abietinolsäure im Bezug auf Bindung von Alkali wie die übrigen aus den Harzbalsamen der Lärche und Weisstanne isolierten Harzsäuren erkennen

1 g α-Abietinolsäurn neutralisierte
7,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1521 K = 13,20% K.

1 g β-Abietinolsäure neutralisierte
7,75 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1511 K = 13,12% K.

Die Formel $C_{16} H_{24} O_2$ verlangt für ihr neutrales Kalisalz $C_{16} H_{23} KO_2$ = 13,68% K.

Ganz dieselbe Erscheinung, wie bei der α- und β-Larinolsäure des Lärchenterpentin beobachtet, tritt nun auch bei der α- und β-Abietinolsäure des Weisstannenterpentin hervor.

Die beiden letztgenannten Säuren sind wahrscheinlich nicht nur isomer, sondern identisch miteinander und unterscheiden sich allein durch ihr Verhalten gegen Blei.

Übrigens dürfte diese amorphe Harzsäure mit der sogenannten Abietinsäure (acide abiétique) Cailliots zu vergleichen sein, welche derselbe als Hauptbestandteil im Strassburger Terpentin fand und als einen amorphen Körper mit säureartigen Eigenschaften beschreibt, den

Digitized by Google

aber bereits Berzelius in seinem Lehrbuche für ein Gemenge der Unverdorben'schen Sylvin- und Pininsäure hält.

II. Abietoresen.

Der Strassburger Terpentin enthält, wie schon vorher angedeutet, ebenfalls ein Resen, welches nach dem Ausschütteln der ätherischen Terpentinlösung mit Ammoncarbonat-, Natroncarbonat-, sowie Kalihydratlösung, Abziehen des Äthers und Überdestillieren des ätherischen Öles, als hellgelbgefärbter, fester Harzkörper zurückbleibt. Zur Prüfung des Rückstandes auf sein Verhalten gegen Kali in der Hitze wurde derselbe mehrere Stunden mit wässriger 5%iger Kalilauge heiss verseift und die Verseifungsflüssigkeit nach dem Erkalten und Absetzen des Harzkörpers filtriert.

Das Filtrat war nicht klar, sondern zeigte eine milchige, gelbliche Trübung, und erhielt ich daraus auf Zusatz von überschüssiger, verdünnter Salzsäure eine geringe harzige Abscheidung.

Zum Nachweis, ob hier ein Spaltungsprodukt, vielleicht hydrolisierte Harzsäure, oder nur abgeschiedenes, vorher in der Verseifungsflüssigkeit fein verteilt gewesenes Resen vorlag, löste ich den Körper in Äther und schüttelte die ätherische Lösung mit 1%iger Sodalösung aus. Die Ausschüttelung gab aber beim Zerlegen mit HCl keinen Niederschlag; die Abscheidung war demnach nur Resen gewesen, das in emulsionsartiger Verteilung die Trübung der Verseifungsflüssigkeit bedingt hatte.

Infolgedessen war eine Spaltung resp. die Verseifung eines Harzsäureesters nicht eingetreten, es lag in der That ein gegen Kali völlig resistenter Körper — ein Resen — vor.

Digitized by Google

Zugleich war dieses Ergebnis ein Beweis für das Nichtvorhandensein von Harzsäure in esterartiger Bindung im Weisstannenterpentin.

Schon nach ungefähr achttägiger Destillation mittels Wasserdampf zum Übertreiben des ätherischen Öles war das Resen fest, liess sich zerbrechen und zerreiben.

Der Umstand, dass der Balsam nur teilweise, die daraus erhaltenen Harzsäuren aber in Alkohol löslich waren, liess auf die Unlöslichkeit des Resens im Alkohol schliessen.

Diese Annahme bestätigte sich, indem beim Eintragen der ätherischen Lösung des rückständigen Resens in 96%igen Äthylalkohol der grösste Teil des Resens als weisser flockiger Niederschlag ausfiel und sich zu Boden setzte. Dieses Reinigungsverfahren war von grossem Vorteil, auf diese Weise konnte das Resen in reiner Form erhalten werden.

Die vom Niederschlag abfiltrierte alkoholisch-ätherische Flüssigkeit enthielt noch Resen gelöst, das aber nach dem Abziehen des Äthers auch in Alkohol allein löslich blieb. Jetzt waren zwei Fälle möglich: Entweder enthielt der Strassburger Terpentin ausser alkoholunlöslichem noch alkohollösliches Resen, oder ein Rest ätherischen Öles bedingte die Lösung. Zu diesem Zwecke setzte ich mit dem alkohollöslichen Teil die Wasserdampfdestillation fort, um weiter Öl überzutreiben, und dabei ergab sich, dass das ätherische Öl völlig vom Harzkörper zu trennen ist. Je mehr dies geschieht, desto weniger bleibt vom alkohollöslichen Resen übrig, es geht nach und nach in alkoholunlösliches über, und ist nur solches im Weisstannenterpentin vorhanden.

Das mehrmals durch Auflösen in Äther und Ausfällen in Alkohol gereinigte Resen, dem der Name Abietoresen beigelegt wurde, war in trockenem Zustande

Digitized by Google

ein schneeweisses, leichtes, staubiges Pulver ohne jede krystallinische Struktur, ohne Geruch und Geschmack. Alle Krystallisationsversuche verliefen resultatlos, so zum Beispiel erhielt ich aus einer Auflösung in einem Gemisch ungefähr gleicher Volumina Äther und Alkohol, in dem das Resen löslich ist, nur wieder amorphe Substanz beim Verdunsten des Lösungsmittels. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass auch das reine Resen bei längerem Stehen in Lösung an Licht und Luft sich verändert, es konnte dann nicht mehr so rein und pulverig wie vorher erhalten werden, indem als Zersetzungsprodukt nebenbei eine gelbliche zähe Harzmasse auftrat. Gut getrocknet scheint es sich bei Aufbewahrung in verschlossenen Glasgefässen unbegrenzt in reiner Form zu erhalten. Um die Abwesenheit aller Harzsäure zu kontrollieren, versetzte ich die neutral reagierende alkoholisch-ätherische Lösung mit Phenolphthalein und erhielt den Umschlag sofort auf Zusatz eines einzigen Tropfens $\frac{n}{2}$ KOH. Das Resen schmolz glatt bei 168°—169°. Völlig löslich war es in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Terpentinöl und beim Erwärmen auch in Essigäther, wenig löslich in Petroläther und heissem Eisessig, unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Wasser. Obwohl für sich allein resistent gegen Kali, wurde es doch von Harzkalilösung aufgenommen; konz. Schwefelsäure löste es mit dunkelrotbrauner Farbe.

Über konz. H_2SO_4 im Exsiccator oder bei 100° im Trockenschrank getrocknet, ergab die Substanz bei der Verbrennung folgende Resultate:

1.	0,1721 g	Substz.	ergab	0,5244	CO_2	und	0,1726	H_2O
2.	0,1780 „	„	„	0,5430	„	„	0,1783	„
3.	0,1818 „	„	„	0,5536	„	„	0,1830	„

Digitized by Google

Daraus folgt in %

	1.	2.	3.
C =	83.10	83.19	83.05
H =	11.14	11.13	11.18

	gefund. i. Mittel	berechn. für die Formel $C_{19} H_{30} O$
C =	83.11	83.21 %
H =	11.15	10.95 %

Berücksichtigt wurden noch die beiden Formeln:

	$C_{18} H_{28} O$	$C_{20} H_{32} O$
C =	83.07	83.33 %
H =	10.77	11.11 %

Im Bezug auf die Färbungen bei den Cholestolreaktionen zeigte das Abietoresen ganz anderes Verhalten wie die Harzsäuren, und schloss sich dieses mehr den früher von Tschirch und seinen Schülern aus anderen Harzen isolierten Resenen an.

1. Liebermann'sche Reaktion.
Färbungen: rötlich—rotbraun—braun.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion.
Chloroform: hellgelb— später bräunlich.
Schwefelsäure: gold- bis braungelb mit Fluorescenz.

3. Salkowsky'sche Reaktion.
Tropfenfärbung der Chloroformschicht undeutlich — violett, bläulichgrau.

4. Mach'sche Reaktion.
Rückstand: rötlich, dann olivgrün — grau.

Der resultatlose Versuch, den Körper in weitere Komponenten zu spalten, sein indifferentes Verhalten gegen Alkali, der negative Verlauf einer Acetylierung, die Unfähigkeit zu krystallisieren und Salze zu bilden,

Digitized by Google

alle diese Eigenschaften charakterisierten diese Substanz als Resen. Die Ausbeute betrug ca 12—14 %.

Das Abietoresen ist zweifellos mit dem in der Einleitung erwähnten alkoholunlöslichen Unterharz oder Resinoid (resinule) Cailliots identisch.

III. Ätherisches Öl.

Das ätherische Öl, welches dem Strassburger Terpentin den angenehm-aromatischen Geruch verleiht, erhielt ich im Laufe der Untersuchung aus der ätherischen Harzlösung, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit wässrigen Alkalien erschöpft und der Äther abgezogen war, durch Wasserdampfdestillation, wobei zuletzt der alkoholunlösliche Harzkörper — das Resen — restierte. Das Öl des Strassburger Terpentins unterscheidet sich von dem des Lärchenterpentins dadurch, dadurch, dass es durch fortgesetzte Destillation völlig vom eigentlichen Harzkörper zu trennen ist.

Der die Hauptmenge ausmachende leichtflüssige Anteil ist bereits nach wenigen Stunden übergetrieben, während der Rest immerhin längere Zeit dazu braucht. Der Prozentgehalt ist ein ziemlich hoher, die vorliegende Sorte enthielt ca 28—30 %, Cailliot fand sogar 32—33,5 %, und erklärt sich dadurch die dünnflüssige sirupartige Konsistenz des Terpentins.

Zur Bestimmung des Prozentgehaltes unterwarf ich 200 g Balsam einer mehrstündigen Destillation mit heissem Wasserdampf und erhielt — über $CaCl_2$ getrocknet — 38 g leichtflössiges Öl, demnach 24%. Den höher siedenden Anteil, welcher bereits in der Vorlage beim Abkühlen verharzt und wahrscheinlich aus Polyterpenen besteht, schätze

Digitized by Google

ich auf 4—6 g, sodass der Gesammtgehalt auf ca 30% steigt.

Das frisch destillierte Öl ist eine farblose, wasserhelle und leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht 0,860 und zum grössten Teil zwischen 148° und 165° siedend; die Hauptmenge des leichtflüchtigen Öles geht bei 162°—163° über.

Bei auffallendem Licht erscheint es schwach grünlich fluorescierend und soll nach Luboldt[1]) die Polarisationsebene nach links drehen. Das Drehungsvermögen der Terpentinöle wechselt, je nachdem dieses oder jenes Terpen vorherrscht.

Von anderen Terpentinölen unterscheidet sich das der Weisstanne hauptsächlich durch den weniger hervortretenden Terpentingeruch, es riecht vielmehr lieblich nach Citrone und Melisse. Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man den Balsam mit Kali destilliert, wobei der später übergehende Teil des ätherischen Öles einen höchst angenehmen Geruch nach Rosen und Orangenblüten erkennen lässt und die Vermutung nahe liegt, dass bei diesem Verseifungsprozess ein wohlriechender Alkohol abgespalten wird.

Das Öl mischt sich in jedem Verhältnis mit absolutem Weingeist, Äther, Chloroform, Petroläther u. s. f., auch mit fetten Ölen; sein Geschmack ist erwärmend, aber ohne Schärfe.

In frischen Zustand reagiert es neutral, nimmt aber beim Stehen an der Luft bald saure Reaktion an, verflüchtigt sich, verharzt und färbt sich gelb. Also in allen diesen Eigenschaften gleicht es völlig den aus anderen Koniferen gewonnenen Terpentinölen.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass durch Dampfdestillation auch aus den Nadeln, Zeigspitzen

[1]) Berg, Pharm. Warenkunde (1869) S. 590.

Digitized by Google

und Zapfen der Weisstanne das ätherische Öl in verschiedenen Gegenden, zum Beispiel in der Schweiz in den Seitenarmen des Emmenthales und des Ober-Aargaus im Kanton Bern, im Thüringer Wald u. s. f. gewonnen wird. Dieses dient vielfach als Volksmittel und wird fälschlicherweise als Templin- oder Krummholzöl bezeichnet, unter welchem Namen man sonst nur das aus dem ungarischen Terpentin oder direkt aus den Zweigspitzen von Pinus Pumilio abdestillierte Öl versteht.

Das Tannenzapfenöl oder Ol. strobilorum Abietis pectinatae unterscheidet sich nach Fueter[1]) kaum von dem ätherischen Öl des Harzproduktes. Es soll bei 146,8° sieden, ebenfalls den Geruch nach Citrone und Melisse, sowie ein spez. Gewicht von 0,866 besitzen.

D. Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die bei der chemischen Untersuchung des Strassburger Terpentins erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Der Harzkörper enthält:

a) freie Harzsäuren, von denen die eine krystallinisch, die übrigen amorph sind.

Aus der durch Ammonkarbonat isolierten Abieninsäure, welcher die Formel $C_{18} H_{20} O_2$ zukommt, konnten keine Krystalle erhalten werden.

Der kleinere Teil der durch Natronkarbonat isolierten Harzsäure ist krystallinisch und besitzt die Formel $C_{20} H_{28} O_2$. Diese — Abietolsäure genannt — gleicht

[1]) Wiggers, Handbuch der Pharm. (1864) S. 202.

Digitized by Google

vielfach den krystallierenden Produkten anderer Koniferenharze, vor allen der Laricinolsäure.

Der Hauptbestandteil der an Soda gehenden Säure ist amorph und lässt sich ebenfalls durch Behandeln mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung in zwei isomere Säuren, α- und β- Abietinolsäure, trennen, die aber wahrscheinlich identisch sind und sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei von einander unterscheiden. Beide haben die gleiche Zusammensetzung $C_{16} H_{24} O_2$.

Die amorphen Harzsäuren stimmen in vieler Beziehung mit dem Verhalten der krystallinischen Säure überein.

b) einen Harzkörper, der alle Eigenschaften eines Resens besitzt und durch seine Unlöslichkeit in Alkohol rein erhalten werden kann. Das Abietoresen hat die Formel $C_{19} H_{30} O$.

c) ätherisches Öl, das durch fortgesetzte Wasserdampfdestillation völlig vom Harzkörper zu trennen und dessen Hauptmenge leichtflüchtig ist. Dieses Terpentinöl zeichnet sich vor anderen Terpentinölen besonders durch seinen angenehm-aromatischen Geruch aus.

2. Der Balsam enthält ferner noch Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, ausserdem sehr wenig verunreinigende Substanz und Wasser.

3. Nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt der Terpentin der Weisstanne dem der Lärche.

So ist er ebenfalls esterfrei, und liegt der Grund für Säure- und Verseifungszahlen wie dort in dem eigentümlichen Verhalten der Harzsäuren gegen Kali. Auch geben die aus dem Balsam isolierten reinen Harzkörper die gleichen charakteristischen Färbungen bei Ausführung der Cholestolreaktionen.

Digitized by Google

In 100 Teilen der Droge sind enthalten:

Soda-lösl. Teil 56—60 %	An Ammoncarbonat	Abieninsäure	8—10 %
	„ Natroncarbonat 48—52 %	Abietolsäure	1,5— 2 %
		α- u. β-Abietinols. (in gegenseitig wechselnd. Mengen)	46—50 %
Soda-unlösl. Teil 38—42 %	Äther. Öl 28—30 %	leichtflücht.	24—25 %
		schwerflücht.	4— 6 %
	Abietoresen		12—16 %
Spuren von Bernsteinsäure			0,05—0,08 %
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinig. Substanz			1—2 %

Rossberg'sche Buchdruckerei, Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google